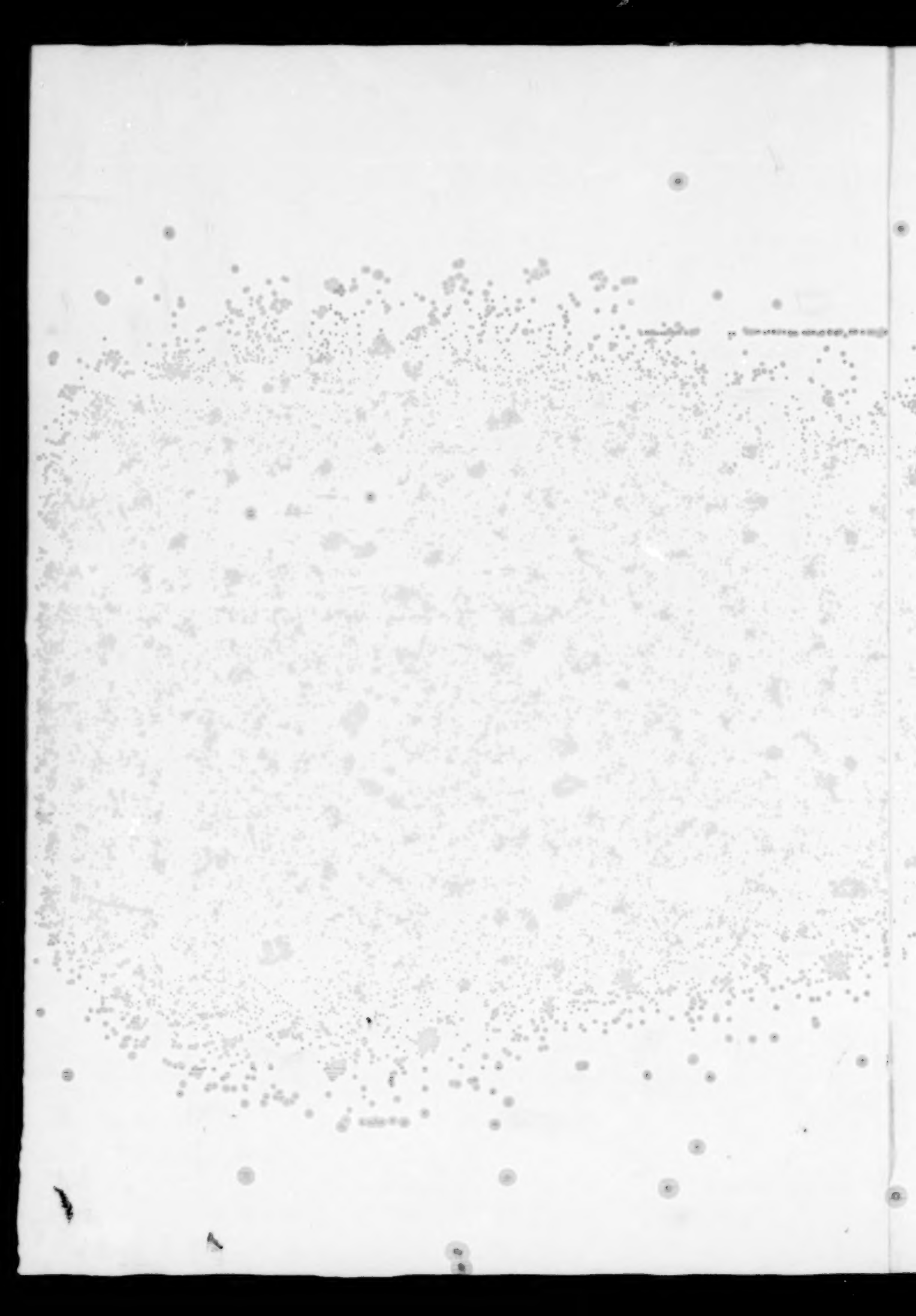
ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

89. BAND



ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

NEUNUNDACHTZIGSTER BAND

Mit 286 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1934

Unveränderter Nachdruck 1969
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 15. Mai 1934.

Seite

Max Trautz und **Heinrich Ader**, Spektroskopische Berechnung der Molwärmen von Luft, O_2, N_2. (Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1934) 1

Max Trautz und **Heinrich Ader**, Die Rotationswärme des Wasserdampfes. (Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. März 1934) . . . 12

Max Trautz und **Heinrich Ader**, Die Berechnung der Molwärmen von Cl_2 und von Cl. (Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1934) 15

N. Prileshajewa, Die anomale Verstärkung der Quecksilberlinie 5461 Å in der $N_2 + O_2$-Entladung. (Aus dem Photochemischen Laboratorium des Optischen Instituts in Leningrad.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1934) 24

V. Weisskopf, Über die Selbstenergie des Elektrons. (Eingegangen am 13. März 1934) 27

W. Hoist, Über das Bandenspektrum des ionisierten Aluminiumhydrides. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1934) 40

A. Steinheil, Elektronenbeugungsversuche am „Kreuzgitterpulver". Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1934) 50

J. Weiler, Raman-Effekt und Benzolproblem. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. März 1934) 58

F. Gössler und **H. E. Kundt**, Druckverbreiterung und Druckverschiebung beim vierten Glied der Cäsiumhauptserie. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.) (Eingegangen am 23. März 1934) . . 63

Hans Ostermann, Über den Paramagnetismus des Elektronengases. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1934) 68

F. v. Krbek, Einheitliche Behandlung der verschiedenen Statistiken. (Eingegangen am 20. März 1934) 83

Seite

Carl Forch, Ein Autokollimations-Spiegel-Monochromator bzw. Spektral-Apparat mit dem Öffnungsverhältnis 1:4. (Mitteilung aus der Versuchs- und Prüfanstalt für Kinematographie an der Technischen Hochschule Berlin.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1934) 87

E. Ruska, Über ein magnetisches Objektiv für das Elektronenmikroskop. (Aus dem Hochspannungsinstitut Neubabelsberg der Technischen Hochschule Berlin.) Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1934) 90

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 24. Mai 1934.

H. Sirk, Der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1934) 129

F. Durau, Über fettlose hochvakuumdichte Metallventile. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1934) 143

F. Durau, Über fettlose hochvakuumdichte Metallverschlüsse und -verbindungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1934) 148

F. Durau, Über Verwendung von Federungskörpern in der Hochvakuumtechnik. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1934) 152

J. Blaton, Über die Intensitäten magnetischer Dipollinien. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. März 1934) 155

B. Cabrera und **H. Fahlenbrach,** Magnetische Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung von Kaliumjodid und Wasser in der Lösung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1934) 166

B. Edlén, Wellenlängen und Termsysteme zu den Fluorspektren F VII und F VI. (Eingegangen am 9. April 1934) 179

R. Schachenmeier, Zur Theorie der Supraleitung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1934) 183

Cl. Schaefer, F. Matossi und **K. Wirtz,** Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silikaten. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. März 1934) 210

G. Hettner, Die Kernschwingungsbande des festen und flüssigen Chlorwasserstoffs zwischen 20° abs. und 160° abs. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1934) 234

H. Hönl, Über ein Additionstheorem der Kugelfunktionen und seine Anwendung auf die Richtungsquantisierung der Atome. (Eingegangen am 6. April 1934) 244

K. Strehl, Gitterbilder. (Eingegangen am 12. April 1934) 254

L. Farkas und **S. Levy,** Nachtrag zu unserer Arbeit: „Messungen der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des Al H-Moleküls". Zugleich Antwort auf die Bemerkung zu dieser Arbeit von den Herren Burger und van Cittert. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. März 1934) 256

G. Beck und **K. Sitte,** Bemerkung zur Arbeit von E. Fermi: „Versuch einer Theorie der β-Strahlen". (Eingegangen am 14. April 1934) 259

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 2. Juni 1934.

Seite

Walter Grasse, Stoßdämpfungsverbreiterung der Rotations-Schwingungslinien des H Cl durch Zusatzgase. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. März 1934) 261

Osvald Lundquist, Röntgenemissionsspektrum und chemische Bindung. III. Über das $K\,\alpha_1\,\alpha_2$-Dublett des Schwefels in verschiedenen Sulfiden. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1934) 273

T. Bjerge, Über die Gewinnung von Radium D und Polonium. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. April 1934) 277

W. Weizel und **H. Fischer,** Die Anregungsenergie des metastabilen Stickstoffs. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. April 1934) 283

Gerhard Stade, Über die Gültigkeit der Berekschen Theorie bei der Abbildung im Mikroskop. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1934) 286

Edel-Agathe Neumann, Zur Frage der reversiblen magnetischen Zustandsänderungen und der magnetischen Nachwirkung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1934) 308

W. Ferrant, Über den Flüssigkeitsdurchschlag von negativen bis zu hohen positiven Drucken. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.) Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1934) 317

J. A. Schouten und **J. Haantjes,** Generelle Feldtheorie. VIII. Autogeodätische Linien und Weltlinien. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. März 1934) 357

W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky und **T. Parfentjew,** Bemerkung über die Beattie-Bridgemansche und die Tzu Chang Huangsche Form der Zustandsgleichung. (Eingegangen am 12. April 1934) 370

Karl Novobatzky, Universelle Feldtheorie. (Eingegangen am 31. März 1934) 373

Gustav Grobe, Eine allgemeine analytische Darstellung einer Klasse geschlossener Linienzüge in der Ebene. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1934) 388

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 16. Juni 1934.

Walter Rollwagen, Potentialmessungen an Fadenstrahlen. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1934) 395

B. Rajewsky und **H. Dänzer,** Über einige Wirkungen von Strahlen. VI. Eine Erweiterung der statistischen Theorie der biologischen Strahlenwirkung. 1. Teil. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. April 1934) 412

H. Dänzer, Über einige Wirkungen von Strahlen. VII. Eine Erweiterung der statistischen Theorie der biologischen Strahlenwirkung. 2. Teil. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. April 1934) 421

Seite

H. Murmann, Zur Frage der anomalen elektrischen Leitfähigkeit dünner Metalle. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1934) 426

H. Maier-Leibnitz und **H. Sponer,** Über die kleinsten Anregungsspannungen des Stickstoffmoleküls. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1934) 431

J. Barnóthy und **M. Forró,** Über die sonnenzeitliche Periode der ungefilterten Ultrastrahlung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. April 1934) . . 437

Johannes Zirkler, Über die Verteilung des ThC'' in Thallosalzlösungen. I. (Eingegangen am 3. Mai 1934) 439

P. Chramov und **L. Lwowa,** Zur Theorie der thermomagnetischen und thermoelastischen Erscheinungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingeg. am 9. April 1934) 443

Richard Herzog, Ionen- und elektronenoptische Zylinderlinsen und Prismen. I. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1934) 447

G. Herzberg und **J. W. T. Spinks,** Photographie der zweiten Oberschwingung des HCl bei 1,19 μ mit großer Dispersion. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. April 1934) 474

Th. Neugebauer und **Paul Gombás,** Berechnung der Gitterkonstante des Kaliumchlorids. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. April 1934) . . 480

Franz Hlučka, Über die Gesetzmäßigkeiten lichtelektrischer Absorption. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1934) 497

Ch. Bachem und **E. Hiedemann,** Fehlerquellen bei optischen Schallfelduntersuchungen. I. Der Temperaturgradient vor dem Sendequarz. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1934) 502

S. S. Bhatnagar, M. B. Nevgi und **Mohan Lal Khanna,** Temperatur und Diamagnetismus. I. Teil. Die Suszeptibilitäten einiger aromatischer Flüssigkeiten. (Eingegangen am 25. März 1934) 506

G. Bolla, Über das Raman-Spektrum des Äthylalkohols. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1934) 513

E. Fermi, Zur Bemerkung von G. Beck und K. Sitte. (Eingegangen am 15. Mai 1934) 522

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 26. Juni 1934.

G. Carlo, Das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1934) 523

F. Lihl, Röntgenographische Feinstruktur-Untersuchungen an Kupfer. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1934) 537

M. Moraczewska, Über die Abhängigkeit der Linienform der Hg-Linie 2537 Å von der Beobachtungsrichtung der Resonanzstrahlung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Mai 1934) 546

Seite

A. Jagersberger und **F. Schmid**, Die spontane Lichtdurchlässigkeitsänderung von dünnen Silberfolien. (II. Mitteilung.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1934) 557

A. Jagersberger, Die spontane Lichtdurchlässigkeitsänderung von dünnen Metallfolien. Zusammenhang mit der spontanen Widerstandsänderung und der Struktur der dünnen Metallschichten. (III. Mitteilung.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1934) 564

A. Eckardt, R. Gebauer und **H. Rausch von Traubenberg**, Über die bei der künstlichen Lithiumzertrümmerung auftretende durchdringende Strahlung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1934) 582

G. Gamow, Empirische Stabilitätsgrenzen von Atomkernen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1934) 592

Bengt Edlén, Wellenlängen und Terme des Fluorspektrums FV. (Eingegangen am 18. Mai 1934) 597

L. M. Chatterjee, Über eine Brückenmethode zur Bestimmung des Koppelungskoeffizienten eines Transformators mit Luftkern. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. März 1934) 601

E. Orowan, Zur Kristallplastizität. I. Tieftemperaturplastizität und Beckersche Formel. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1934) 605

E. Orowan, Zur Kristallplastizität. II. Die dynamische Auffassung der Kristallplastizität. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1934) . . . 614

E. Orowan, Zur Kristallplastizität. III. Über den Mechanismus des Gleitvorganges. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1934) 634

M. Polanyi, Über eine Art Gitterstörung, die einen Kristall plastisch machen könnte. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Mai 1934) 660

O. Stern, Bemerkung zur Arbeit von Herrn Schüler: Über die Darstellung der Kernmomente der Atome durch Vektoren. (Eingegangen am 17. Mai 1934) 665

H. Schüler, Zur vorstehenden Bemerkung von Herrn Stern. (Eingegangen am 1. Juni 1934) 666

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 13. Juli 1934.

Max Bötzkes, Intensitätsmessungen an Röntgenspektrallinien. (Mitteilung aus dem Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin, Frankfurt a. M.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1934) 667

B. Cabrera und **H. Fahlenbrach**, Über den Diamagnetismus organischer Verbindungen im Hinblick auf den Einfluß von Temperatur und Konstitution. (2. Mitteilung.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1934) 682

R. Schmid, Zeeman-Effekt an Triplettbanden. Einfluß des Magnetfeldes auf die Linien der dritten positiven Kohlenoxydbanden. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1934) 701

Seite

Gustav Ortner und **Georg Stetter**, H-Strahlen aus Aluminium mit Ra B + C als Strahlungsquelle. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1934) 708

H. Jensen, Über den Austausch im Thomas-Fermi-Atom. (Eingegangen am 23. Mai 1934) 713

J. Brentano und **A. Baxter**, Bestimmung von atomaren Streuwerten für Röntgenstrahlen im Gebiet der L-Absorptionskanten. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1934) 720

N. Fuchs, Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole. (Eingegangen am 15. Mai 1934) 736

V. Fock, Über die Anwendbarkeit des quantenmechanischen Summensatzes. (Eingegangen am 15. Mai 1934) 744

Karl Novobatzky, Universelle Feldtheorie. (Eingegangen am 17. Mai 1934) 750

F. Durau und **H. Franßen**, Über Herstellung von Kupferpulvern mit einer Hochvakuum-Fräsapparatur und über Adsorption von Gasen an diesen Pulvern. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1934) 757

E. Orowan, Bemerkungen zu einer polemischen Arbeit von F. Zwicky. (Eingegangen am 19. Mai 1934) 774

O. Barteit und **H. Klug**, Zur Natur des Herschel-Effektes. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1934) 779

J. Mattauch und **R. Herzog**, Über einen neuen Massenspektrographen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1934) 786

S. Kaya, Pulverfiguren des magnetisierten Eiseneinkristalls. Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1934) 796

S. Rijanow, Zur Frage nach der „Elektronenbewegung" im beschränkten Kristallgitter. (Eingegangen am 14. Mai 1934) 806

W. E. Laschkarew, Über die Bestimmung des Ganges des inneren Potentials in einem Kristallgitter aus den Abweichungen vom Braggschen Gesetz bei Elektronenbeugung. II. Teil. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Mai 1934) 820

Hannes Alfvén und **Per Ohlin**, Schwingende Elektronenröhre mit stark positivem Gitter und deren Anwendung als Thyratronersatz. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1934) 826

Autorenregister 834

(Mitteilung aus dem Physikal.-Chem. Institut d. Universität Heidelberg.)

Spektroskopische Berechnung der Molwärmen von Luft, O_2, N_2.

Von **Max Trautz** und **Heinrich Ader** in Heidelberg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1934.)

Die Rotations- und Schwingungswärmen werden berechnet für N_2. Für O_2 nur die Schwingungswärme, da die Rotationswärme hier schon unter $T = 28$, der ungefähren Grenze für N_2, vollerregt sein muß. Die berechneten Werte werden mit gemessenen verglichen.

1. Die Molwärme des Stickstoffs.

a) Rotationswärme. In der Gleichung der Rotationsenergie[1])

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot k \cdot I \cdot T}(J + \tfrac{1}{2})^2 \tag{1}$$

hat $h^2/8\pi^2 \cdot k$ den Wert $39{,}65 \cdot 10^{-40}$. I ist das Trägheitsmoment; $J = 0, 1, 2, 3, \ldots$; T = abs. Temp. Für $I = 13{,}8 \cdot 10^{-40}$ g/cm² wird[2]):

$$E_{\text{rot}} = \frac{2{,}873}{T}(J + \tfrac{1}{2})^2; \tag{2}$$

für $\dfrac{2{,}873}{T} = x$ lautet die Zustandssumme mit dem statistischen Gewicht $2J + 1$ und bei Nichtkombinieren der Terme, für den symmetrischen Zustand:

$$Q_s = e^{-0{,}125\,x} + 5\,e^{-3{,}125\,x} + 9\,e^{-10{,}125\,x} + 13\,e^{-21{,}125\,x} + \ldots$$
$$J = 0, 2, 4, \cdots$$

Nach zweimaliger Differentiation nach x wird:

$$Q'' = 0{,}015\,e^{-0{,}125\,x} + 48{,}828\,e^{-3{,}125\,x} + 922{,}640\,e^{-10{,}125\,x} + \ldots$$
$$J = 0, 2, 4, \cdots$$

und:

$$\frac{Q \cdot Q'' - Q'^2}{Q^2} = \frac{45\,e^{-3{,}25\,x} + 900\,e^{-10{,}25\,x} + 2205\,e^{-13{,}2\,x} + \ldots}{e^{-0{,}25\,x} + 10\,e^{-3{,}25\,x} + 25\,e^{-6{,}25\,x} + 18\,e^{-10{,}25\,x} + \ldots};$$

schließlich wird:

$$\frac{C r_s}{R} = x^2 \frac{Q \cdot Q'' - Q'^2}{Q^2}. \tag{3}$$

---

[1]) R. Mecke, Bandenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie. Berlin, Borntraeger, 1921. W. Weizel, Handb. d. Experimentalphys., Wien-Harms, Erg.-Bd. I, S. 62. — [2]) F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 367, 1929.

Die numerische Ausrechnung ergab die in Tabelle 1, Spalte IV angegebenen Werte.

Für den antisymmetrischen Zustand wird ganz analog:

$$Q_a = 3e^{-1{,}125\,x} + 7e^{-6{,}125\,x} + 11e^{-15{,}125\,x} + 15e^{-28{,}125\,x} + \cdots$$

$$J = 1, 3, 5, \cdots$$

$$Q'' = 3{,}700\,e^{-1{,}125\,x} + 262{,}609\,e^{-6{,}125\,x} + 2516{,}4\,e^{-15{,}125\,x} + \cdots$$

$$\frac{Q\cdot Q'' - Q'^2}{Q^2} = \frac{525\,e^{-7{,}25\,x} + 6468\,e^{-16{,}25\,x} + 32805\,e^{-29{,}25\,x}}{9\,e^{-2{,}25\,x} + 42\,e^{-7{,}25\,x} + 66\,e^{-16{,}25\,x} + 90\,e^{-29{,}2}},$$

$$\frac{Cr_a}{R} = x^2\frac{Q\cdot Q'' - Q'^2}{Q^2}. \tag{4}$$

Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 1, Spalte III, angegeben.

In der letzten Spalte sind die aus:

$$\frac{Cr}{R} = \frac{1}{3}\frac{Cr_a}{R} + \frac{2}{3}\frac{Cr_s}{R} \tag{5}$$

folgenden Rotationswärmen in Einheiten von R angegeben.

Tabelle 1.

Rotationswärme des Stickstoffs (vgl. Fig. 2).

x	T^0 abs.	$\frac{Cr_a}{R}$	$\frac{Cr_s}{R}$	$\frac{Cr}{R}$
0,2	28,731	1,0002	1,0042	1,003
0,5	11,4924	0,9632	1,0273	1,009
0,7	8,2088	0,7735	1,2280	1,076
1,0	5,7462	0,3815	1,4648	1,104
1,5	3,8308	0,0724	1,0101	0,798
2,0	2,8731	0,0106	0,4353	0,294
3,0	1,9154	0,0001	0,0499	0,033
5,0	1,1492	—	0,0003	0,003

Die Rotation ist also über 28° abs. schon vollerregt. $2\,R/2$.

b) Berechnung der Schwingungswärme[1]). Die Analyse des Molekülspektrums von Stickstoff ergibt für die Schwingungsenergie:

$$E_s = h\cdot c\cdot 2345{,}16\,(v+\tfrac{1}{2}) - 14{,}45\,(v+\tfrac{1}{2})^2. \tag{6}$$

Dabei wurde folgende Beziehung zugrunde gelegt:

$$E = a\,(v+\tfrac{1}{2}) - b\,(v+\tfrac{1}{2})^2. \tag{7}$$

[1]) Vgl. auch W. F. Giauque u. J. O. Clayton, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 4875, 1933.

Ausmultiplizieren der rechten Seite ergibt:

$$\begin{array}{r} +\frac{1}{2}a + av - bv^2 \\ -\frac{1}{4}b - bv \\ \hline \omega_0 = a - b : a = \omega_0 + \omega_0 x \\ \omega_0 x = b \quad : b = \omega_0 x, \end{array}$$

also wird:

$$E_s = 1{,}43\,[\omega_0 + \omega_0 x\,(v + \tfrac{1}{2}) - \omega_0 x\,(v + \tfrac{1}{2})^2]. \tag{8}$$

Nach (3) ist:

$$\omega_0 = 2345{,}16; \quad \omega_0 x = 14{,}45,$$

folglich:

$$\omega_0 + \omega_0 x = 2359{,}61.$$

So erhält man Gleichung 6; Ausmultiplizieren gibt:

$$\Theta = 3374{,}24\,(v + \tfrac{1}{2}) - 20{,}66\,(v + \tfrac{1}{2})^2. \tag{9}$$

Für $v = 0 \to 27$ ergeben sich die charakteristischen Temperaturen Θ.

Wegen des schwachen Anstieges der Schwingungswärme bei Stickstoff sind nur die charakteristischen Temperaturen bis $v = 22$ zur Rechnung notwendig. Das statistische Gewicht ist gleich 1. Für die Zustandssumme ergibt sich demnach mit den charakteristischen Temperaturen der Tabelle 2 ein Ausdruck mit 23 Gliedern, dessen Anfangsglieder lauten:

Tabelle 2.

v	Θ_v	v	Θ_v	v	Θ_v
0	1 681,95	8	27 188,3	16	50 050
1	5 014,87	9	30 190,7	17	52 722
2	8 306,43	10	33 151,7	18	55 352
3	11 556,7	11	36 071,4	19	57 941
4	14 765,7	12	38 949	20	60 489
5	17 933,3	13	41 786	21	62 996
6	21 059.6	14	44 582	22	65 461
7	24 144,6	15	47 337		

$$Q = e^{-1681{,}9\,x} + e^{-5014{,}8\,x} + e^{-8306{,}4\,x} + e^{-11556{,}7\,x} + e^{-14765{,}7\,x},$$

wobei $x = 1/T$ gesetzt ist.

Nach zweimaliger Differentiation obigen Ausdrucks nach x bilden wir wieder $Q \cdot Q'' - Q'^2/Q^2$ und erhalten im Zähler für $Q \cdot Q'' - Q'^2$ einen Ausdruck mit 231 Gliedern und im Nenner für Q^2 einen mit 253 Gliedern. Er wurde für Temperaturen von 50 bis 2000° abs. ausgerechnet. Aus

$$C_s = x^2 \cdot \frac{Q \cdot Q'' - Q'^2}{Q^2} R \tag{10}$$

ergab sich die Schwingungswärme, die Molwärme selbst aus

$$C_{v_{\text{total}}} = C_v + \frac{5\,R}{2}. \tag{11}$$

Diese Werte enthält Tabelle 3. In Fig. 2 sind die Schwingungswärmen gegen T aufgetragen und mit den Beobachtungsergebnissen anderer Autoren verglichen. Graphische Interpolation bei sehr viel größerem Maßstab als Fig. 2 ergab Werte gleichen Temperaturunterschieds (siehe Tabelle 4). Tabelle 4 enthält auch die zurzeit gemessenen C_v-Werte für N_2. Wie Fig. 2 zeigt, weichen die Zahlen der P. T. R. am weitesten von den statistisch spektroskopischen ab. Dies liegt nur zum Teil daran, daß der Anstieg der spezifischen Wärme mit T damals noch linear angesetzt wurde. Als zuverlässigste C_v-Angaben für N_2 galten einige Zeit die von Eucken und v. Lüde[1]). Als jedoch die inzwischen berechneten spektroskopischen Werte ihnen nicht gleich waren, und da spektroskopische Berechnungen bei anderen Gasen sonst im Einklang mit dem Experiment standen, nahm ja Eucken an, daß seine mit v. Lüde beobachteten Werte durch merkliche Einstelldauer gefälscht seien[2]) [3]), (S. 187 Anm.). So war es angebracht, die spezifische Wärme des N_2 neu zu bestimmen. Henry[4]) fand aus seinen Messungen mit dem Strömungskalorimeter Werte für

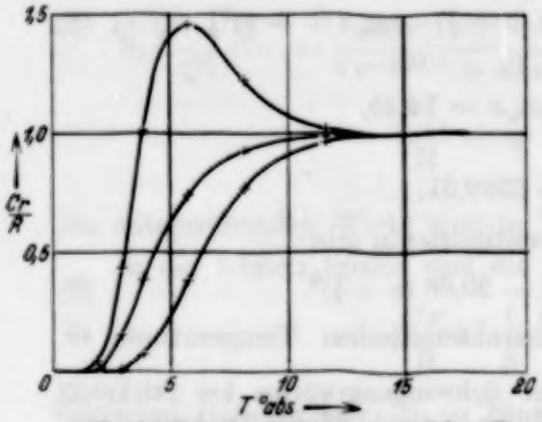


Fig. 1. Rotationswärme von Stickstoff.

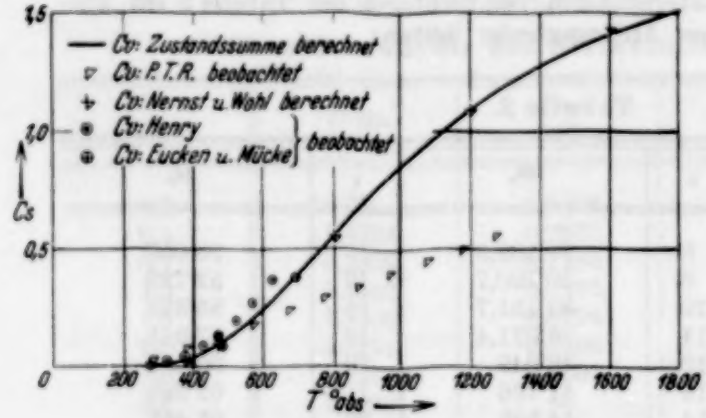


Fig. 2. Die Molwärme von Stickstoff.

[1]) A. Eucken u. K. v. Lüde, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 413, 1929. — [2]) A. Eucken, O. Mücke u. R. Becker, Naturwissensch. **20**, 85, 1932. — [3]) A. Eucken u. O. Mücke, ZS. f. phys. Chem. (B) **18**, 167, 1932. — [4]) P. S. Henry, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 492, 1931.

die Molwärme von N_2, die, wie aus Tabelle 4 und Fig. 2 zu ersehen ist, durchweg über den aus der Zustandssumme berechneten Werten liegen, was zweifellos an der von ihm benutzten Versuchsmethode liegt. Die Abweichungen der Werte Euckens und v. Lüde von der theoretischen Kurve, erklärt auch Henry[1]) damit, daß die Meß-Zeitdauer für die Gleichgewichtseinstellung[2]) der Schwingungswärme nicht hinreiche. Die gleiche Ansicht vertraten etwas später auch Eucken, Mücke und Becker[3]) und stellten auch ihrerseits erneute Messungen in Aussicht. Auf Grund davon[4]) fanden sie Werte, die mit den aus der Zustandssumme berechneten Kurven in gutem Einklang stehen. In der An-

Tabelle 3.

T abs.	C_s	C_v	ΔC_v %
50	—	$4{,}96_7$	—
100	—	$4{,}96_7$	0,0
200	0,00001	$4{,}96_8$	+ 0,1
285,71	—	$4{,}96_9$	—
300	0,0018	$4{,}96_9$	+ 0,7
400	0,0336	$4{,}98_4$	+ 1,3
500	0,1138	$5{,}08_1$	+ 0,6
600	0,2447	$5{,}21_1$	— 0,4
833,33	—	$5{,}30_7$	—
800	0,5527	$5{,}51_9$	— 2,8
—	—	$5{,}57_2$	—
1000	0,8516	$5{,}81_8$	— 4,2
1086,95	—	$5{,}95_9$	—
1200	1,0912	$6{,}05_8$	— 5,1
1400	1,2774	$6{,}24_4$	— 4,6
1538,46	—	$6{,}34_5$	—
1600	1,4151	$6{,}38_2$	— 3,7
1800	1,5188	$6{,}48_6$	— 2,7
2000	—	$6{,}57_5$	—

merkung S. 187, ZS. f. phys. Chem. **18**, 1932, heißt es: „Einer Aufklärung bedarf noch die von A. Eucken und K. v. Lüde bei O_2" (bei N_2 jedenfalls auch) „gefundene Unterschreitung der theoretischen C_p-Werte, die von uns in der vorliegenden Arbeit" (vgl. Tabelle 2) „nicht reproduziert werden konnte." Dieser Satz muß offenbar so verstanden werden: Nicht etwa sind die früheren Messungen wiederholt worden und nicht reproduzierbar gewesen, sondern sie *waren* reproduzierbar und sind *nicht* wiederholt worden. Es liegt also nicht ein Mangel an Reproduzierbarkeit vor, sondern ein Widerspruch der beiden Methoden, der alten (v. Lüde),

[1]) P. S. Henry, Nature **129**, 200, 1932. — [2]) H. O. Kneser u. J. Zühlke, ZS. f. Phys. **77**, 649, 1932. — [3]) Siehe Fußn. [2]), S. 4. — [4]) Siehe Fußn. [3]), S. 4.

Tabelle 4.

Molwärme von Stickstoff.

(Die Abweichung ΔC_v in Prozent ist jeweils bezogen auf die C_v-Zustandssumme.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
t°C	C_v: Zustandssumme	C_v: P.T.R.	C_v: Henry	ΔC_v %	C_v: Eucken u. Mücke	ΔC_v %	C_v: Nernst u. Wohl	ΔC_v %	C_v: Shilling u. Partington	ΔC_v %
0	4,9673	4,993	4,96	—	—	—	4,97	+ 0,06	—	—
50	4,9695	—	4,98	+ 0,2	—	—	—	—	—	—
100	4,9765	5,05	5,00	+ 0,6	—	—	4,98	+ 0,08	4,95	— 0,4
150	4,9981	—	5,04	+ 0,7	—	—	—	—	—	—
200	5,0480	5,10	5,09	+ 0,7	—	—	5,05	+ 0,04	4,99	— 0,9
208	5,0561	—	—	—	5,033	— 0,06	—	—	—	—
250	5,1073	—	5,15	+ 0,9	—	—	—	—	—	—
300	5,1763	5,15	5,23	+ 1,1	—	—	5,16	— 0,3	5,02	— 2,8
350	5,2443	—	5,33	+ 1,7	—	—	—	—	—	—
400	5,3162	5,21	—	—	—	—	—	—	5,06	— 4,8
418	5,3445	—	—	—	5,338	— 0,1	—	—	—	—
500	5,4767	5,26	—	—	—	—	—	—	5,10	— 6,9
527	5,5194	—	—	—	—	—	5,51	— 0,1	—	—
600	5,6325	5,31	—	—	—	—	—	—	5,14	— 8,7
700	5,7803	5,37	—	—	—	—	—	—	5,18	— 10,5
800	5,9129	5,42	—	—	—	—	—	—	5,22	— 11,8
900	6,0301	5,47	—	—	—	—	—	—	5,27	— 12,6
927	*6,0584*	—	—	—	—	—	*6,05*	*— 0,1*	—	—
1000	6,1315	5,53	—	—	—	—	—	—	5,32	— 13,0
1200	*6,2998*	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1327	6,3813	—	—	—	—	—	6,4	+ 0,3	—	—

die mit niederen Drucken, und der neuen (Mücke), die bei erhöhtem Druck arbeitete; auch Eucken vertritt die Ansicht, daß dieser Widerspruch noch nicht befriedigend erklärt sei. Aus Messungen der Schallgeschwindigkeit haben Shilling und Partington[1]) C_v-Werte für N_2 abgeleitet, die in Tabelle 4, Spalte 10 wiedergegeben sind. Sie weichen bei höheren T ganz erheblich von den Werten der Zustandssumme ab. Noch nicht geklärt sind aber ebenso die Abweichungen der Messungen der P.T.R. [2])[3]), sowohl gegenüber der bandenspektroskopischen Kurve, als auch gegenüber den erwähnten experimentellen Ergebnissen. Henning und Justi[4]) glauben diese Diskrepanz mit experimentellen Schwierigkeiten insofern erklären zu können, als die Messung der Temperatur des N_2 vor Eintritt in das Kalorimeter zu hoch war. Außerdem hat sich der damalige Stand der Theorie, als die genannten Versuche von Holborn und Henning ausgeführt wurden, den Anstieg der spezifischen Wärme rein empirisch durch Potenzreihen zur Darstellung zu bringen, inzwischen geändert. So wenig die damals gefundenen experimentellen Ergebnisse vollwichtiges Gegenargument sind gegen die nach dem heutigen Stand der Theorie zur Darstellung gebrachten Versuchsergebnisse, ebensowenig können aber auch die damaligen Beobachtungen durch die heutigen Ergebnisse als widerlegt angesehen werden. Wir werden abwarten, zu welchen Ergebnissen die angekündigten Beobachtungen der P. T. R.[4]) nun führen, zumal ja jetzt auch die spektroskopische Kurve der spezifischen Wärme durch Berücksichtigung der Anharmonizität der Kernfrequenzen verfeinert worden ist.

2. *Die Molwärme des Sauerstoffs.*

a) Die Rotationswärme. Aus dem Trägheitsmoment des O_2[5]) ist abzuschätzen, daß sich der Anstieg der Rotationswärme noch bei tieferen T vollzieht als beim N_2. Die Rotationswärme kann deshalb beim O_2 schon unter $T = 28$ als vollerregt (zu $2\,R/2$) gelten.

b) Die Schwingungswärme. Berechnung nach der Zustandssumme. R. Mecke und W. Baumann[6]) berechnen für ω_0[7]) aus der atmosphärischen

---

[1]) W. G. Shilling u. J. R. Partington, Phil. Mag. (7) **9**, 1020, 1930. — [2]) L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. **23**, 809, 1907. — [3]) L. Holborn u. F. Henning, ebenda **18**, 739, 1905. — [4]) F. Henning u. E. Justi, ZS. f. techn. Phys. **11**, 191, 1930. — [5]) R. Mecke u. K. Wurm, ZS. f. Phys. **61**, 37, 1930. — [6]) R. Mecke u. W. Baumann, ebenda **73**, 139, 1931. — [7]) R. Mecke u. W. Baumann berechnen $w_0\,(1 - 2\,x) = 1556{,}405$. Da nun nach W. Ossenbrüggen (ZS. f. Phys. **49**, 169, 1928) $w_0 x = 11{,}37$, so ergibt sich für $w_0 = 1579{,}14$.

Sauerstoffbande bei λ 7710 $\omega_0 = 1579{,}14$. Für $\omega_0 \cdot x$ gibt Ossenbrüggen[1]) den Wert $\omega_0 \cdot x = 11{,}37$ an. Vermutlich ohne große Abweichung von den Energiewerten der Tabelle 9 ergäbe sich eine Berechnung mit den Konstanten, die Lochte-Holtgreven und Dieke[2]) angeben.

Man könnte auch die dort angegebenen Schwingungsenergien direkt zur Berechnung von C_v aus der Zustandssumme verwenden, besonders weil O_2 bei höheren Quantenzahlen Abweichungen von unserer einfachen Kantenformel zeigt. Doch fallen sie im Endergebnis nicht mehr ins Gewicht.

Mit den obigen Konstanten wird:

$$\Theta_s = 1{,}43\,[1579{,}14\,(v + \tfrac{1}{2}) - 11{,}37\,(v + \tfrac{1}{2})^2]. \qquad (12)$$

Daraus ergeben sich die charakteristischen Temperaturen in Tabelle 5:

Tabelle 5.

v	Θ_s	v	Θ_s	v	Θ_s
0	1 117,60	11	23 631	22	42 211
1	3 326,29	12	25 483	23	43 705
2	5 503,17	13	27 302	24	45 167
3	7 647,53	14	29 089	25	46 596
4	9 756,38	15	30 843	26	47 992
5	11 838,7	16	32 565	27	49 356
6	13 885,5	17	33 255	28	50 688
7	15 899,8	18	35 910	29	51 987
8	17 881,5	19	37 534	30	53 253
9	19 830,8	20	39 126		
10	21 747,5	21	40 685		

Wegen stärkeren Anstieges der Schwingungswärme des O_2 gegenüber N_2 muß die Anzahl der Glieder etwas erhöht werden. Nach zweimaliger Differentiation von

$$Q = e^{-1117{,}6\,x} + e^{-3326{,}3\,x} + e^{-5503{,}1\,x} + e^{-7647{,}5\,x} + \cdots \qquad (13)$$

nach x (wobei hier wieder nur die ersten vier Glieder angegeben sind) bildet man wieder $Q \cdot Q'' - Q'^2/Q^2$ und berechnet C_v wie beim Stickstoff.

Durch Hinzunahme von zehn Gliedern mehr als beim N_2 ist die Zahl der Glieder in $Q \cdot Q'' - Q'^2$ auf 495 und in Q^2 auf 527 gestiegen, die mit steigendem T alle zur Berechnung herangezogen werden mußten.

Durch Auftragen der ausgerechneten C_v-Werte gegen T (Fig. 3) und Interpolation wurden wieder für gleiche Temperaturintervalle die in Tabelle 6 aufgeführten C_v-Werte gewonnen.

---

[1]) W. Ossenbrüggen, ZS. f. Phys. **49**, 169, 1928. — [2]) W. Lochte-Holtgreven u. G. H. Dieke, Ann. d. Phys. **3**, 937, 1929

Wie aus dem Kurvenverlauf (Fig. 3) ersichtlich ist, liegen die aus der Zustandssumme berechneten Werte sehr gut zwischen den von Eucken und Mücke und Henry beobachteten Punkten. Zur Kritik der experimentellen Werte gilt hier sinngemäß das beim Stickstoff Gesagte. In Fig. 3 sind die von H. L. Johnston und M. K. Walker[1]) ebenfalls nach der

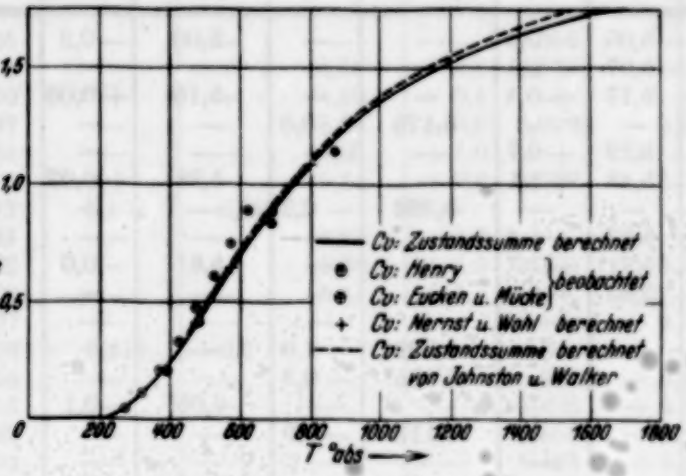


Fig. 3. Molwärme von Sauerstoff.

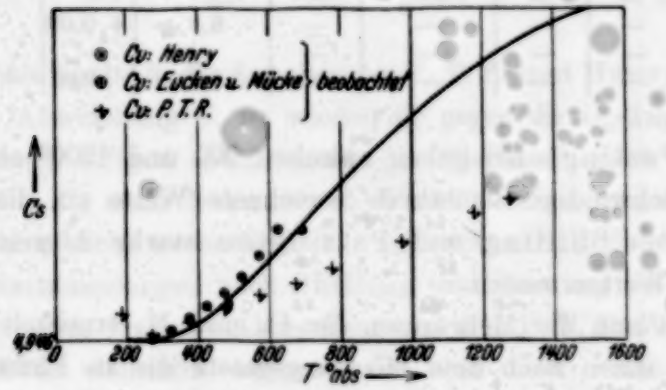


Fig. 4. Molwärme der Luft.

Zustandssumme berechneten C_v-Werte angegeben. Die Übereinstimmung mit den von uns berechneten Werten ist erwartungsgemäß sehr gut. In Spalte 9 fanden wie beim Stickstoff die aus Schallgeschwindigkeitsmessungen von Shilling und Partington berechneten C_v-Werte Aufnahme. Es ergeben sich auch hier bei höheren Temperaturen wesentliche Abweichungen von den übrigen errechneten und beobachteten Werten.

---

[1]) H. L. Johnston u. M. K. Walker, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 172, 1933.

Tabelle 6.

Molwärme von Sauerstoff.

(Die Abweichung ΔC_v in Prozent ist jeweils bezogen auf die Zustandssumme.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t^0 C	C_v: Zustands-summe	C_v: Henry	ΔC_v %	C_v: Eucken u. Mücke	ΔC_v %	C_v: Nernst u. Wohl	ΔC_v %	C_v: Shilling u. Partington	ΔC_v %
0	5,0176	5,00	− 0,3	—	—	5,00	− 0,3	—	—
50	5,0613	5,07	+ 0,1	—	—	—	—	—	—
100	5,1473	5,17	+ 0,4	—	—	5,15	+ 0,06	5,07	− 1,5
113	5,1763	—	—	5,176	0,0	—	—	—	—
150	5,2586	5,29	+ 0,7	—	—	—	—	—	—
200	5,3767	5,43	+ 1,1	—	—	5,38	+ 0,07	5,09	− 5,4
208	5,3960	—	—	5,382	− 0,2	—	—	—	—
250	5,4983	5,57	+ 1,4	—	—	—	—	—	—
300	5,6143	5,71	+ 1,7	—	—	5,61	0,0	5,12	− 8,7
350	5,7281	5,85	+ 2,1	—	—	—	—	—	—
400	5,8341	—	—	—	—	—	—	5,15	− 11,6
418	5,8683	—	—	5,809	− 1,0	—	—	—	—
421	5,8761	—	—	5,855	− 0,3	—	—	—	—
527	6,0621	—	—	—	—	6,05	− 0,1	—	—
597	6,1722	—	—	6,113	− 0,9	—	—	—	—
600	6,1765	—	—	—	—	—	—	5,21	− 15,3
700	6,2974	—	—	—	—	—	—	5,24	− 17,3
800	6,3940	—	—	—	—	—	—	5,27	− 19,4
900	6,4760	—	—	—	—	—	—	5,30	− 18,0
927	6,4965	—	—	—	—	6,5	+ 0,06	—	—
1000	6,5461	—	—	—	—	—	—	5,34	− 18,4
1327	6,7038	—	—	—	—	6,7	0,0	—	—

King und Partington[1]) geben zwischen 900 und 1200° ebenfalls nach der Schallgeschwindigkeitsmethode berechnete Werte an, die ebenso wie die Werte von Shilling und Partington starke Abweichungen von den übrigen Werten zeigen.

Nachdem nun die Molwärmen für O_2 und N_2 ermittelt sind, ist es möglich, aus ihnen nach dem Mischungsgesetz die zu Eichzwecken und sonst höchst wichtige Molwärme der von CO_2 und H_2O befreiten Luft zu berechnen.

3. Die Molwärme der Luft.

Nach Angaben von Leduc[2]) wurde für die volumenprozentige Zusammensetzung der Luft

78,06% N_2; 21,0% O_2 und 0,94% Ar

angenommen. Die C_v-Angaben aus der Zustandssumme ergeben damit die Werte in Tabelle 7, Spalte 2. Die C_v-Angaben von Eucken und

[1]) F. E. King u. J. R. Partington, Phil. Mag. (7) **9**, 1020, 1930. — [2]) Leduc, C. R. **123**, 805, 1896.

Tabelle 7.

Molwärme von Luft von der Zusammensetzung 78,06% N_2, 21,0% O_2 und 0,94% Ar.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
t^0 C	C_v: Zustandssumme	C_v: Eucken u. Mücke	ΔC_v %	C_v: Henry	ΔC_v %	C_v: P. T. R.	C_v: Shilling u. Partington	ΔC_v %
— 76	4,9465	—	—	—	—	5,056	—	+ 0,3
0	4,9571	—	—	4,95	— 0,1	4,975	—	+ 0,6
50	4,9700	—	—	4,99	+ 0,4	—	—	+ 0,8
100	4,9937	—	—	5,03	+ 0,8	5,019	4,98	+ 0,9
150	5,0264	—	—	5,08	+ 1,0	—	—	—
200	5,0978	—	—	5,14	+ 0,8	5,077	5,01	+ 0,2
208	5,1073	5,102	— 0,09	—	—	—	—	—
250	5,1583	—	—	5,21	+ 1,0	—	—	—
300	5,2482	—	—	5,30	+ 1,0	5,135	5,04	— 1,0
350	5,3358	—	—	5,41	+ 1,4	—	—	—
400	5,4037	—	—	—	—	5,192	5,08	— 2,0
418	5,4498	5,413	— 0,6	—	—	—	—	—
500	5,5855	—	—	—	—	5,250	5,12	— 3,3
600	5,7218	—	—	—	—	5,308	5,16	— 3,7
700	5,8625	—	—	—	—	5,366	5,20	— 4,0
800	5,9864	—	—	—	—	5,424	5,24	— 4,2
900	6,0950	—	—	—	—	5,482	5,28	— 4,3
1000	6,1891	—	—	—	—	5,540	5,33	— 4,0
1200	6,3427	—	—	—	—	—	5,39	— 3,4

Mücke enthält Spalte 3, die Angaben der P. T. R. und Henrys die Spalte 5 und 7. Die Abweichung C_v ist wieder die gegen die C_v-Angaben aus der Zustandssumme. Fig. 4 enthält auch die älteren C_v nach Eucken und v. Lüde. Die C_v nach Nernst und Wohl weichen von denen aus der Zustandssumme nicht wesentlich ab. Spalte 8 enthält die C_v aus Schallgeschwindigkeitsmessungen nach Shilling und Partington, mit gleichen Abweichungen wie bisher. Abgesehen von den P. T. R.-Werten, die bei 0 und — 76° C vielleicht *unterreduziert* sind und, zum Teil wegen linearer Interpolation, bei höheren Temperaturen stark abweichen, und den aus der Schallgeschwindigkeit abgeleiteten ist die Übereinstimmung sehr befriedigend. Nur in zwei Fällen überschreiten zwei Werte von Henry 1%. Aber die Prüfung reicht zur Zeit nur bis $t = 418$ und ruht schon über 200° C auf nur wenigen Zahlen.

Herrn Prof. Dr. R. Mecke haben wir für freundliche Hilfe und vielfache Auskunft zu danken.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

Die Rotationswärme des Wasserdampfes.

Von **Max Trautz** und **Heinrich Ader** in Heidelberg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. März 1934.)

Auf Grund der neuen Analyse des H_2O-Spektrums durch R. Mecke wird die Rotationswärme berechnet. Nur wenig höher als $T = 50$ ist sie voll erregt.

Die von R. Mecke[1]) bestimmten Rotationsterme sind in Tabelle 1 angegeben. Die durch Multiplikation mit 1,43 cm Grad erhaltenen

Tabelle 1.

J_k	Grundterm cm^{-1}	Θ	Intensitätsverhältnis	Stat. Gewicht
0	0	0	1	1
1_{-1}	23,78	34,00	3	
1_0	37,09	53,03	1	3
1_{+1}	42,31	60,50	3	
2_{-2}	70,09	100,22	1	
2_{-1}	79,43	113,58	3	
2_0	95,15	136,06	1	5
2_{+1}	134,98	193,02	3	
2_{+2}	136,24	194,82	1	
3_{-3}	136,76	195,56	3	
3_{-2}	142,23	203,38	1	
3_{-1}	173,31	247,83	3	
3_0	206,35	295,08	1	7
3_{+1}	212,24	303,50	3	
3_{+2}	286,80	410,12	1	
3_{+3}	286,93	410,30	3	
4_{-4}	222,07	317,56	1	
4_{-3}	224,81	321,47	3	
4_{-2}	275,50	393,96	1	
4_{-1}	300,44	429,62	3	
4_0	315,83	451,63	1	9
4_{+1}	384,03	549,16	3	
4_{+2}	385,44	551,17	1	
4_{+3}	509,8	729,0	3	
4_{+4}	509,8	729,0	1	
5_{-5}	325,37	465,27	3	
5_{-4}	326,56	466,98	1	11
5_{-3}	399,42	571,17	3	

[1]) R. Mecke u. W. Baumann, ZS. f. Phys. **81**, 445, 1933. Wir danken Herrn Mecke für Unterstützung mit spektroskopischen Unterlagen.

charakteristischen Temperaturen Θ enthält die nächste Spalte von Tabelle 1.

Stets folgt auf einen schwachen Term ein starker, und zwar ist $J = 0$ schwach, $J = 1_{-1}$ stark, $J = 1_0$ schwach usw. Schätzung des Intensitätsverhältnisses der schwachen und starken Terme ergibt die entsprechende Zusammenfassung in der Zustandssumme und die Berechnung von $C_{v\,\text{total}}$ aus den Anteilen beider. Aus Tabelle 1 folgt:

1. Für schwache Terme:

$$\begin{aligned} Q = 1 &+ 3\,e^{-53{,}03\,x} + 5\,e^{-100{,}22\,x} + 5\,e^{-136{,}06\,x} + 5\,e^{-194{,}82\,x} \\ &+ 7\,e^{-203{,}38\,x} + 7\,e^{-295{,}08\,x} + 7\,e^{-410{,}12\,x} + 9\,e^{-517{,}56\,x} \\ &+ 9\,e^{-593{,}96\,x} + 9\,e^{-651{,}63\,x} + 9\,e^{-751{,}17\,x} + 9\,e^{-929{,}01\,x} \\ &+ 11\,e^{-966{,}98\,x} + \cdots \end{aligned}$$

2. Für starke Terme:

$$\begin{aligned} Q = &\quad 3\,e^{-34{,}00\,x} + 3\,e^{-60{,}50\,x} + 5\,e^{-113{,}58\,x} + 5\,e^{-193{,}02\,x} \\ &+ 7\,e^{-195{,}5\,x} + 7\,e^{-247{,}83\,x} + 7\,e^{-303{,}50\,x} + 7\,e^{-410{,}30\,x} \\ &+ 9\,e^{-521{,}47\,x} + 9\,e^{-629{,}6\,x} + 9\,e^{-749{,}16\,x} + 9\,e^{-929{,}0\,x} + \cdots \end{aligned}$$

wobei immer $x = 1/T$ gesetzt ist. Zweimalige Differentiation nach x liefert

$$\frac{Q \cdot Q'' - Q'^2}{Q^2} \cdot x^2 = \frac{Cr}{R}.$$

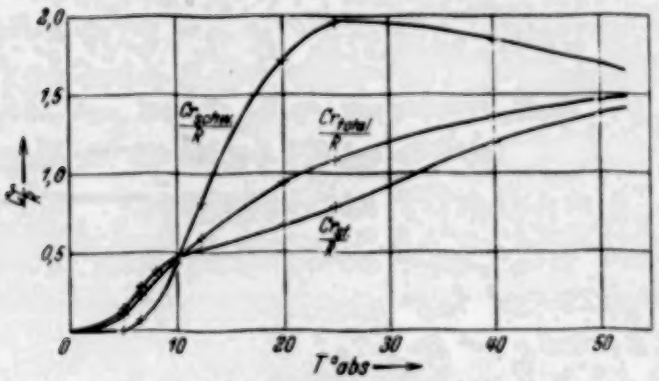


Fig. 1. Rotationswärme von Wasserdampf.

Entsprechend dem angegebenen Intensitätsverhältnis der schwachen und der starken Terme ergibt sich für die Rotationswärme Cr gemessen in Einheiten von R:

$$\frac{Cr}{R} = \frac{Cr\ \text{(schwache Terme)}}{4} + \frac{3\ Cr\ \text{(starke Terme)}}{4}.$$

Tabelle 2 (vgl. Fig. 1).

x	T^0 abs.	$\frac{C_r}{R}$ schw. Terme	$\frac{C_r}{R}$ st. Terme	$C_{r\,\text{total}}$
0,2	5,0	0,0083	0,1388	0,1061
0,15	6,66	0,0668	0,2780	0,2252
0,125	8,0	—	0,3830	—
0,1	10,0	0,4302	0,4687	0,4587
0,08	12,5	0,8195	0,5266	0,5998
0,05	20,0	1,7286	0,6718	0,9359
0,04	25,0	1,9550	0,7900	1,0813
0,025	40,0	1,8500	1,1967	1,3600
0,02	50,0	1,706	1,379	1,461

Über 50° abs. war mit den zur Verfügung stehenden Rotationstermen nicht zu kommen, da die Zustandssumme dann zu schlecht konvergiert. Man kann aber aus der Kurve leicht abschätzen, daß die Rotation schon bei Temperaturen, wenig höher als 50° abs. voll erregt ist.

Heidelberg, 14. März 1934.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

Die Berechnung der Molwärmen von Cl_2 und von Cl.

Von **Max Trautz** und **Heinrich Ader** in Heidelberg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1934.)

Spektroskopisch wird unter Berücksichtigung des Isotopeneffektes die Cl_2-Molwärme als T-Funktion berechnet, desgleichen die Atomwärme des Chlors. Die Rotation des Cl_2 entwickelt sich bereits etwa innerhalb $T = 1$.

1. Die Molwärme des Chlors[1]).

a) Die Rotationswärme. Aus Intensitätsmessungen von A. Elliott[2]) scheint zu folgen, daß unter dem Isotopengemisch nur wenig $Cl_{37,\,37}$ vorliegt. Den Hauptanteil stellt $Cl_{35,\,35}$ und $Cl_{35,\,37}$. Deshalb können wir mit Elliott die Anteile so aufteilen, als ob 60,5% $Cl_{35,\,35}$ und 39,5% $Cl_{35,\,37}$ vorlägen.

aa) Für das unsymmetrische $Cl_2 = Cl_{35,\,37}$ lautet dann die Zustandssumme:

$$Q_{ru} = (2J+1)\, e^{-\frac{(J+1/2)^2 h^2}{8\pi^2 \cdot I_u\, k \cdot T}}, \tag{1}$$

wo

$$J = 0,1,\ 2,\ 3,\ \ldots$$

und

$$\frac{h^2}{8\pi^2 \cdot k} = 39{,}65 \cdot 10^{-40}\ [\mathrm{g\ cm^2}]$$

ist.

Mit Elliotts Angaben wird dann:

$$\left.\begin{aligned} Q_{ru} &= (2J+1)\, e^{-(J+1/2)^2 \cdot 0{,}336\, x}, \\ J &= 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \cdots \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

bb) Für das symmetrische $Cl_2 = Cl_{35,\,35}$ lautet die Zustandssumme:

$$\left.\begin{aligned} Q_{rs} = a\,(2J+1)\, e^{-\frac{(J+1/2)^2 h^2}{8\pi^2 I_s k\, T}} &+ b\,(2J+1)\, e^{-\frac{(J+1/2)^2 h^2}{8\pi^2 I_s k \cdot T}}, \\ J = 0,\ 2,\ 4,\ \cdots \qquad & J = 1,\ 3,\ 5,\ \cdots \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

und mit Elliotts Angaben wird hier:

$$\left.\begin{aligned} Q_{rs} = a\,(2J+1)\, e^{-(J+1/2)^2 \cdot 0{,}348\, x} &+ b(2J+1)\, e^{-(J+1/2)^2 \cdot 0{,}348\, x}, \\ J = 0,\ 2,\ 4\cdots, \qquad & J = 1,\ 3,\ 5,\ \cdots \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

---

[1]) Vgl. hierzu auch W. F. Giauque u. R. Overstreet, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 1731, 1932. — [2]) A. Elliott, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 638, 1930.

Das Verhältnis $a : b$, des symmetrischen und antisymmetrischen Anteils ist 5 : 7, wie sich aus den Termmessungen von Elliott ergeben hat. Die unter aa) und bb) dargestellten Anteile werden im angegebenen Prozentverhältnis gemischt und der wahre Beitrag zur Rotationswärme erhalten.

Die zahlenmäßige Rechnung ergibt nun folgende Ansätze:

aa) Für den unsymmetrischen Anteil:

$$Q_{ru} = e^{-0{,}125\,x} + 3e^{-1{,}125\,x} + 5e^{-3{,}125\,x} + 7e^{-6{,}125\,x} + \cdots,$$
$$J = 0, 1, 2, 3 \cdots,$$

dabei bedeutet $x = 0{,}336 \cdot 2/T$.

Nach zweimaliger Differentiation kann leicht der Ausdruck $Q \cdot Q'' - Q'^2/Q^2$ gebildet werden und man erhält:

$$\frac{Q \cdot Q'' - Q'^2}{Q^2} = \frac{3e^{-1{,}25\,x} + 45e^{-3{,}25\,x} + 60e^{-4{,}25\,x} + 252e^{-6{,}25\,x} + \cdots}{e^{-0{,}25\,x} + 6e^{-1{,}25\,x} + 9e^{-2{,}25\,x} + 10e^{-3{,}25\,x} + \cdots}.$$

Durch Variation von x im Exponenten und Multiplikation dieses Bruches mit x^2 erhält man für die Rotationswärme, gemessen in Einheiten von R, die in Tabelle 1 Spalte 3 angeführten Werte.

bb) Für den symmetrischen Anteil: Man erhält zwei Werte, die mit Q_{rs_1} und Q_{rs_2} bzw. mit C_{rs_1} und C_{rs_2} bezeichnet sind:

$$Q_{rs_1} = e^{-0{,}125\,x} + 5e^{-3{,}125\,x} + 9e^{-10{,}125\,x} + 13e^{-21{,}125\,x} + \cdots,$$
$$J = 0, 2, 4, \cdots$$

Dabei bedeutet $x = 0{,}336 \cdot 2/T$, was eigentlich nicht streng richtig ist, da die Trägheitsmomente für den unsymmetrischen und symmetrischen Anteil voneinander abweichen (s. auch A. Elliott). Hier genügt jedoch diese Näherung.

Zweimalige Differentiation gibt:

$$\frac{Q \cdot Q'' - Q'^2}{Q^2} = \frac{45e^{-3{,}25\,x} + 900e^{-10{,}25\,x} + 2205e^{-13{,}25\,x} + \cdots,}{e^{-0{,}25\,x} + 10e^{-3{,}25\,x} + 25e^{-6{,}25\,x} + 18e^{-10{,}25\,x} + \cdots}.$$

Und in der gleichen Weise wie unter aa) kommen Werte für C_{rs_1}/R, die in Spalte IV enthalten sind.

Schließlich bekommt man für Q_{rs_2}:

$$Q_{rs_2} = 3e^{-1{,}125\,x} + 7e^{-6{,}125\,x} + 11e^{-15{,}125\,x} + 15e^{-28{,}125\,x} + \cdots,$$
$$J = 1, 3, 5 \cdots$$

und

$$\frac{Q \cdot Q'' - Q'^2}{Q^2} = \frac{525e^{-7{,}25\,x} + 6468e^{-16{,}25\,x} + 6237e^{-21{,}25\,x} + \cdots}{9e^{-2{,}25\,x} + 42e^{-7{,}25\,x} + 49e^{-12{,}25\,x} + 66e^{-16{,}25\,x} + \cdots}.$$

Die so gewonnenen Werte sind in Spalte 5 enthalten. In der letzten Spalte der Tabelle 1 ist das endgültige Verhältnis Cr/R ausgerechnet nach der Beziehung:

$$\frac{Cr}{R} = \frac{6}{10}\left\{\frac{5}{12}\frac{C_{rs_1}}{R} + \frac{7}{12}\frac{C_{rs_2}}{R}\right\} + \frac{4}{10}\frac{C_{ru}}{R}. \tag{5}$$

Tabelle 1. Rotationswärme für Chlor.

1	2	3	4	5	6
x	$T°$ abs.	$\frac{C_{ru}}{R}$	$\frac{C_{rs_1}}{R}$	$\frac{C_{rs_2}}{R}$	$\frac{C_r}{R}$
0,1	6,720	0,998	0,999	0,999	0,999
0,5	1,344	0,999	1,040	0,963	0,997
0,8	0,8475	1,004	1,342	0,635	0,960
1,0	0,6720	1,024	1,468	0,381	0,909
1,5	0,4480	1,030	1,010	0,072	0,690
3,0	0,2240	1,054	0,049	—	0,434
5,0	0,1344	0,401	0,0003	—	0,160

In Fig. 1 sind die einzelnen Rotationsanteile, gemessen in Einheiten von R, gegen T aufgetragen. Man sieht, daß sich der Anstieg der Rotationswärme zwischen 0 und 1° abs. praktisch ganz vollzieht, einem Gebiet also, das experimentell nicht zugänglich ist.

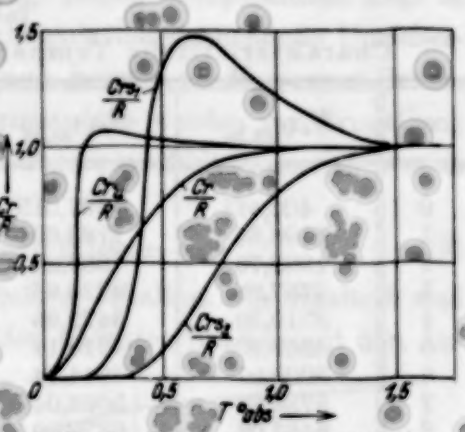


Fig. 1. Rotationswärme von Chlor.

b) Die Schwingungswärme des Chlors. Mit Berücksichtigung der Anharmonizität der Kernschwingungsfrequenzen ergibt sich nach Elliott aus der Analyse des Molekülspektrums von Chlor für die Schwingungsenergie:

$$\left.\begin{aligned} E_s &= 564{,}9\,(v+\tfrac{1}{2}) - 4{,}0\,(v+\tfrac{1}{2})^2, \\ v &= 0, 1, 2, \cdots \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

gemessen in cm^{-1}. Nach Multiplikation mit der Planckschen Strahlungskonstanten 1,43 cm/Grad wird:

$$\left.\begin{aligned} \Theta_s &= 807{,}807\,(v+\tfrac{1}{2}) - 5{,}72\,(v+\tfrac{1}{2})^2, \\ v &= 0, 1, 2, \cdots \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Für den Schwingungsbeitrag zur Molwärme lautet die Zustandssumme allgemein:

$$Q = g e^{-807{,}807\,(v+1/2) - 5{,}72\,(v+1/2)^2 x} + \cdots \tag{8}$$

wo $x = 1/T$ bedeutet und v von $0 \to n$ gezählt wird. Das statistische Gewicht g ist $= 1$. Dabei muß wieder die Zahl der v so groß gewählt werden, daß auch das letzte Glied der Zustandssumme für hohe Temperaturen stark genug gegen 0 konvergiert.

Mit Berücksichtigung des Isotopieeffekts wird [s. etwa R. Mecke[1]] das nichtquadratische Glied von Gleichung (7) für $Cl_{35,37}$ mit einem Ausdruck $\sqrt{\mu_1/\mu_2}$, das quadratische Glied mit einem Ausdruck μ_1/μ_2 multipliziert. Darin ist:

$$\mu_1 = \frac{35{,}35}{70} \quad \text{und} \quad \mu_2 = \frac{35{,}37}{72};$$

also ist:

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{36}{37} = 0{,}972\,97 \quad \text{und} \quad \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}} = 0{,}986\,39.$$

Auf Grund dieser Angaben wurde Tabelle 2 berechnet:

Tabelle 2.

Charakteristische Temperaturen von $Cl_{35,35}$ und $Cl_{35,37}$.

v	$\Theta_s\,Cl_{35,35}$	$\Theta_s\,Cl_{35,37}$	v	$\Theta_s\,Cl_{35,35}$	$\Theta_s\,Cl_{35,37}$
0	402,473	397,015	14	10 510,5	10 383,6
1	1198,84	1182,69	15	11 146,7	11 013,5
2	1983,76	1957,24	16	11 771,5	11 632,2
3	2757,25	2720,66	17	12 384,8	12 239,8
4	3519,30	3472,95	18	12 986,7	12 836,8
5	4269,90	4214,11	19	13 577,2	12 421,6
6	5009,07	4944,14	20	14 156,2	13 995,8
7	5736,80	5663,04	21	14 723,7	14 558,8
8	6453,08	6370,80	22	15 279,9	15 110,8
9	7157,93	7069,44	23	15 824,5	15 651,6
10	7851,34	7752,95	24	16 357,8	—
11	8533,31	8427,32	25	16 879,6	—
12	9203,83	9090,56	26	17 390,0	—
13	9862,92	9790,56	27	17 888,9	—

Für Q von $Cl_{35,35}$ erhält man einen 27gliedrigen Ausdruck, dessen Anfangsglieder lauten:

$$Q = e^{-402{,}473\,x} + e^{-1198{,}84\,x} + e^{-1983{,}76\,x} + e^{-2757{,}25\,x} + \cdots;$$

nach zweimaliger Differentiation und Zusammenfassen ergibt sich für $Q \cdot Q'' - Q'^2/Q^2$ ein Ausdruck von 378 Gliedern im Zähler und 405 Gliedern im Nenner, von denen für den Anstieg der Schwingungswärme bis 2000° abs.

[1]) R. Mecke, Bandenspektra und ihre Bedeutung für die Chemie. S. 63. Berlin. Borntraeger. 1929.

nach und nach wieder alle berücksichtigt werden mußten. Es können auch hier wieder nur die Anfangsglieder angeführt werden:

$$\frac{Q \cdot Q'' - Q'^2}{Q^2} = \frac{634\,199{,}2\,e^{-1601{,}31\,x} + 250\,048\,8{,}7\,e^{-2386{,}24\,x} + \cdots}{e^{-804{,}9\,x} + 2e^{-1601{,}3\,x} + 2e^{-2386{,}3\,x} + \cdots}.$$

Für $Cl_{35,\,37}$ gelten die gleichen Ansätze mit den entsprechenden charakteristischen Temperaturen, wie sie in Tabelle 2 angegeben sind. Die numerische Berechnung bietet keine Schwierigkeiten, erfordert aber besonders bei höheren Temperaturen, wo sich die Glieder der Zustandssumme sehr häufen, sehr viel Zeit, so daß die Berechnung für die Schwingungswärmen, wie sie in Tabelle 3 angegeben sind, 4 bis 5 Monate brauchte. In der folgenden Tabelle 3 sind sämtliche Ergebnisse bis zum endgültigen Schwingungsbeitrag zur Molwärme für die beiden Isotopen $Cl_{35,\,35}$ und $Cl_{35,\,37}$ angeführt. Wie zu erwarten war, fällt der Molwärmeanteil von $Cl_{35,\,37}$ stets etwas größer aus, als der von $Cl_{35,\,35}$. Die kleine Streuung zwischen den beiden Molwärmeanteilen bei hohen Temperaturen liegt in den Fehlern. Die wegen zeitweiliger Extrapolation entstehende Unsicherheit der C_v-Anteile bei hohen Temperaturen beträgt im Maximum Bruchteile von Promillen. Die beiden Molwärmeanteile werden zur Ermittlung des wahren C_v im eingangs angegebenen Prozentverhältnis gemischt nach der Formel:

$$C_{v\,(\text{wahr})} = \tfrac{6}{10}\,Cl_{35,35} + \tfrac{4}{10}\,Cl_{35,37}. \qquad (9)$$

Auf diese Weise wird Spalte 2 von Tabelle 4 erhalten. In Spalte 3 sind die wahren C_v-Werte angegeben und in den nächsten Spalten mit den Angaben anderer Autoren verglichen. Der klassische Betrag von $2\,R/2$ wird bei sehr hohen Temperaturen um einige Prozent überschritten. So berechnen auch Nernst und Wohl[1]) Werte, die den klassischen Betrag übersteigen. Bei den höchsten Temperaturen jedoch wird man eine Rückkehr zum klassischen Betrag erwarten.

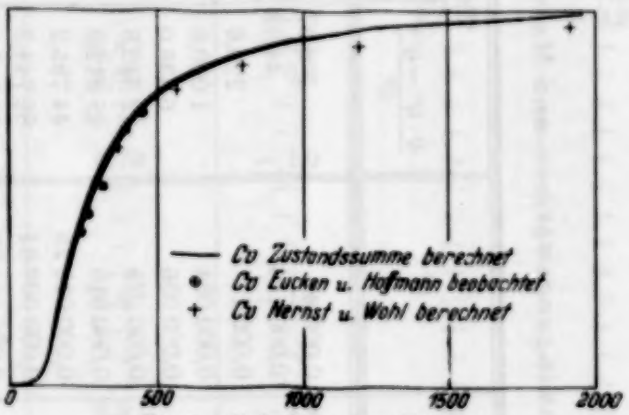


Fig. 2. Molwärme von Chlor.

Mit Sicherheit kann gesagt werden, daß der Verlauf der Molwärme bis 1500° abs. dem gezeichneten Kurvenverlauf der Fig. 2 entspricht, soweit

[1]) W. Nernst u. K. Wohl, ZS. f. techn. Phys. **10**, 608, 1929.

Tabelle 3.

Schwingungswärmen und Molwärmen von Chlor mit Berücksichtigung der Isotopen.

$x = \frac{1}{T}$	T^0 abs.	x^2	$Cl_{35,35}$		C_s	C_v	$Cl_{35,37}$		C_s	C_v
			$\frac{Q \cdot Q'' - Q'^2}{Q^2}$	$x^2 \frac{Q \cdot Q'' - Q'^2}{Q^2}$			$\frac{Q \cdot Q'' - Q'^2}{Q^2}$	$x^2 \frac{Q \cdot Q'' - Q'^2}{Q^2}$		
0,02	50,0	0,000 4	0,07	0,000 03	0,000 06	4,9667	0,09	0,000 03	0,000 07	4,9667
0,012	83,33	0,000 144	44,82	0,006 4	0,012 8	4,9795	49,67	0,000 71	0,014 2	4,9809
0,01	100,0	0,000 1	220,6	0,022 0	0,043 8	5,0105	238,79	0,023 8	0,047 4	5,0141
0,008	125,0	0,000 064	1 060,6	0,067 8	0,134 8	5,1015	1 888,7	0,076 0	0,151 1	5,1178
0,006	166,66	0,000 036	5 438,0	0,195 7	0,388 9	5,3556	5 703,0	0,205 2	0,407 8	5,3745
0,005	200,0	0,000 025	12 340,6	0,308 5	0,612 9	5,5796	12 816,2	0,320 4	0,636 5	5,6032
0,004	250,0	0,000 016	28 812,9	0,461 0	0,915 8	5,8826	29 421,4	0,470 7	0,935 2	5,9019
0,003 5	285,71	0,000 012 25	44 795,2	0,548 7	1,090 1	6,0568	45 570,5	0,557 0	1,106 6	6,0733
0,002 8	357,14	0,000 007 84	86 744,3	0,680 0	1,351 0	6,3177	87 717,0	0,687 7	1,366 2	6,3329
0,002 5	400,0	0,000 006 25	117 838,9	0,736 4	1,463 1	6,4298	119 054,4	0,744 0	1,478 2	6,4449
0,002	500,0	0,000 004	207 271,6	0,829 0	1,647 1	6,6138	208 918,9	0,835 6	1,660 2	6,6269
0,001 5	666,66	0,000 002 25	400 319,0	0,909 7	1,807 3	6,7740	405 293,6	0,911 9	1,811 6	6,7783
0,001 2	833,33	0,000 001 44	668 325,7	0,962 3	1,911 9	6,8786	667 753,6	0,961 5	1,910 3	6,8770
0,001	1000,0	0,000 001	991 815,5	0,991 8	1,970 4	6,9371	990 041,6	0,990 0	1,966 9	6,9336
0,000 85	1176,47	0,000 000 722 5	1 400 775,0	1,012 0	2,010 7	6,9774	1 401 154,8	1,012 3	2,011 1	6,9778
0,000 75	1333,33	0,000 000 562 5	1 829 160,3	1,028 2	2,044 1	7,0108	1 826 958,9	1,027 6	2,041 6	7,0083
0,000 65	1538,46	0,000 000 422 5	2 475 288,5	1,045 7	2,077 6	7,0443	2 473 747,9	1,045 1	2,076 3	7,0430
0,000 5	2000,0	0,000 000 25	4 265 822,7	1,066 4	2,118 6	7,0853	4 267 311,9	1,066 8	2,119 4	7,0861

nicht bei dieser oder noch höheren Temperaturen, wo der Kurvenverlauf nur um wenige Promille unsicher ist, die Molekel schon merklich zerfällt. Darauf wird später noch näher eingegangen.

In Fig. 2 sind die erhaltenen Ergebnisse gegen T aufgetragen, zusammen mit den Beobachtungen von Eucken und Hoffmann[1]) und den Berechnungen von Nernst und Wohl nach dem harmonischen Oszillator. Die Ergebnisse von Eucken und Hoffmann weichen nur einmal um etwa 1% von den aus der Zustandssumme berechneten Werten ab. Die von Nernst und Wohl differieren bei den höchsten Temperaturen, wo über die Ganzzahligkeit des Vielfachen von $RT/2$ noch nicht sicher zu entscheiden ist.

Tabelle 4.

Molwärme von Chlor.

1	2	3	4	5	6	7
$T°$ abs.	C_g	C_v	C_v: Nernst und Wohl	ΔC_v %	C_v: Eucken und Hoffmann	ΔC_v %
100	0,0452	5,0119	—	—	—	—
150	0,2790	5,2457	—	—	—	—
200	0,6223	5,5890	—	—	—	—
243,3	0,8740	5,8407	—	—	5,838	— 0,03
270,2	1,0256	5,9923	—	—	5,941	— 0,8
273,1	1,0349	6,0016	5,97	— 0,5	—	—
318,4	1,2235	6,1902	—	—	6,109	— 1,3
373	1,3993	6,3660	6,32	— 0,6	—	—
391,4	1,4472	6,4139	—	—	6,423	+ 0,1
451,7	1,5729	6,5396	—	—	6,517	— 0,3
473	1,6091	6,5780	6,53	— 0,6	—	—
573	1,7326	6,6993	6,65	— 0,6	—	—
673	1,8172	6,7839	—	—	—	—
773	1,8703	6,8370	—	—	—	—
800	1,8943	6,8610	6,79	— 1,0	—	—
873	1,9259	6,8926	—	—	—	—
973	1,9619	6,9286	—	—	—	—
1073	1,9881	6,9548	—	—	—	—
1173	2,0108	6,9775	—	—	—	—
1200	2,0164	6,9831	6,9	— 1,1	—	—
1273	2,0317	6,9984	—	—	—	—
1373	2,0514	7,0181	—	—	—	—
1473	2,0674	7,0331	—	—	—	—
1600	2,0868	7,0535	6,9	— 1,4	—	—
1673	2,0978	7,0645	—	—	—	—
1765	2,1074	7,0741	—	—	—	—
1892	2,1155	7,0822	—	—	—	—
2000	2,1185	7,0853	7,0	— 1,1	—	—

[1]) A. Eucken u. G. Hoffmann, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 442, 1929.

Die auf Grund des Mischungsgesetzes berechnete Molwärme C_v ist in Fig. 2 nicht eingezeichnet. Der Verlauf der Kurve liegt der für $Cl_{35,35}$ näher als der für $Cl_{35,37}$ und zwar im angegebenen Verhältnis.

2. Berechnung der Atomwärme von Chlor nach der Zustandssumme.

Unter Berücksichtigung der ersten Anregungsstufe von 2,58 cal/g Atom[1]) bekommt man allgemein:

$$C_v = R \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(T^2 \frac{\mathrm{d}\ln Q}{\mathrm{d}T}\right) \tag{10}$$

und numerisch:

$$Q = 1 + \frac{1}{2} e^{-\frac{2{,}58}{kT}}. \tag{11}$$

Das relative Gewicht (Grundzustand = 1 gesetzt) wird $g = \frac{1}{2}$, weil für den Anregungszustand ein verkehrter Term vorliegt. Nun sei $2{,}58/k = a = 2{,}58/0{,}0019867 = 1298{,}6$:

$$\overline{a^2} = 1686391{,}96.$$

Tabelle 5.

Atomwärme von Chlor.

T^0 abs.	a/T	$e^{a/T}$	$\frac{1/2}{1/2 + e^{a/T}}$	$\frac{e^{a/T}}{1/2 + e^{a/T}}$	$C_{v\,\text{total}}$
129,86	10,0	22 026,0	$2{,}2699 \cdot 10^{-5}$	0,999	2,9845
173,14	7,5	1 807,9	$2{,}7648 \cdot 10^{-4}$	0,9997	3,0109
216,43	6,0	403,4	$1{,}2379 \cdot 10^{-3}$	0,9987	3,0685
259,72	5,0	148,41	$3{,}3577 \cdot 10^{-3}$	0,9966	3,1462
324,65	4,0	54,596	$9{,}0750 \cdot 10^{-3}$	0,9909	3,2658
432,76	3,0	20,085	$2{,}4289 \cdot 10^{-2}$	0,9757	3,4039
519,44	2,5	12,182	$3{,}9425 \cdot 10^{-2}$	0,9605	3,4502
541,08	2,4	11,023	$4{,}3391 \cdot 10^{-2}$	0,9466	3,4550
564,60	2,3	9,9738	$4{,}7738 \cdot 10^{-2}$	0,9522	3,4578
590,27	2,2	9,0246	$5{,}2495 \cdot 10^{-2}$	0,9475	3,4583
618,38	2,1	8,1660	$5{,}7696 \cdot 10^{-2}$	0,9423	3,4563
649,3	2,0	7,3888	$6{,}3380 \cdot 10^{-2}$	0,9366	3,4517
865,73	1,5	4,4816	$1{,}0036 \cdot 10^{-1}$	0,8996	3,3836
1298,6	1,0	2,7183	$1{,}5536 \cdot 10^{-1}$	0,8446	3,2407
1442,88	0,9	2,4596	$1{,}6894 \cdot 10^{-1}$	0,8310	3,2059
1527,76	0,85	2,3396	$1{,}7608 \cdot 10^{-1}$	0,8239	3,1882
1623,25	0,8	2,2255	$1{,}8345 \cdot 10^{-1}$	0,8165	3,1704
1731,46	0,75	2,1170	$1{,}9105 \cdot 10^{-1}$	0,8089	3,1527
1855,14	0,7	2,0137	$1{,}9890 \cdot 10^{-1}$	0,8011	3,1351
1997,84	0,65	1,9155	$2{,}0699 \cdot 10^{-1}$	0,7930	3,1178
2164,33	0,6	1,8221	$2{,}1532 \cdot 10^{-1}$	0,7846	3,1008
2597,2	0,5	1,6487	$2{,}3269 \cdot 10^{-1}$	0,7673	3,0887
3246,5	0,4	1,4918	$2{,}5102 \cdot 10^{-1}$	0,7489	3,0397

[1]) W. Weizel, Handb. d. Experimentalphysik, Wien-Harms, Ergänzungsband I, S. 384.

Dann wird C_v der Elektronenanregung:

$$C_v = R\left\{\frac{a^2}{T^2}\left[\frac{g}{g + e^{a/T}}\right]\left[\frac{e^{a/T}}{g + e^{a/T}}\right]\right\}. \qquad (12)$$

Die Zahlenrechnung ergibt die in Tabelle 5 angeführten Werte. $C_{v\,(\text{total})}$ geht demnach durch ein Maximum hindurch, das mit 3,4585 cal um 0,478 cal

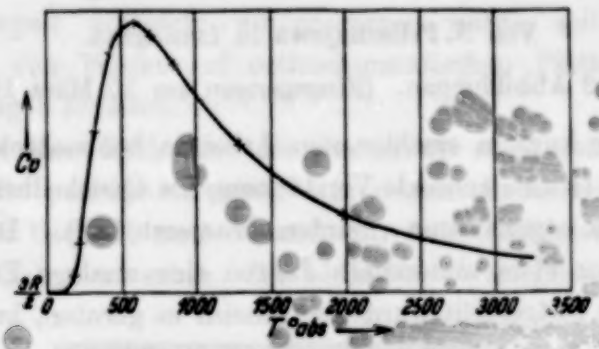


Fig. 3. Atomwärme von Chlor.

über $3\,R/2$ bei $T = 579{,}41°$ abs. liegt, um später wieder genau auf $3\,R/2 = 2{,}98$ cal abzufallen (s. Fig. 3). (Begründung s. bei Nernst und Wohl.)

Den Herren Professoren R. Mecke und W. Weizel haben wir für mannigfachen Rat und wertvolle Nachweise zu danken.

(Aus dem Photochemischen Laboratorium des Optischen Instituts in Leningrad.)

Die anomale Verstärkung der Quecksilberlinie 5461 Å in der $N_2 + O_2$-Entladung.

Von **N. Prileshajewa** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1934.)

In zwei vor kurzem erschienenen Arbeiten beobachteten Günther-schulze und Betz eine anomale Verstärkung des Quecksilbertripletts 5461, 4358, 4047 Å im sogenannten „bunten Wasserstoff"[1]). Da im hiesigen Laboratorium vor etwa anderthalb Jahren eine analoge Erscheinung im $N_2 + O_2$-Gemisch festgestellt wurde, so scheint es geraten, kurz darüber zu berichten.

Fig. 1 zeigt die angewendete Versuchsanordnung. Das Entladungsrohr aus Pyrexglas trug zwei konzentrische Ni-Elektroden in Form von hohlen Zylindern; die Zuführungsdrähte waren durch Quarzröhren isoliert.

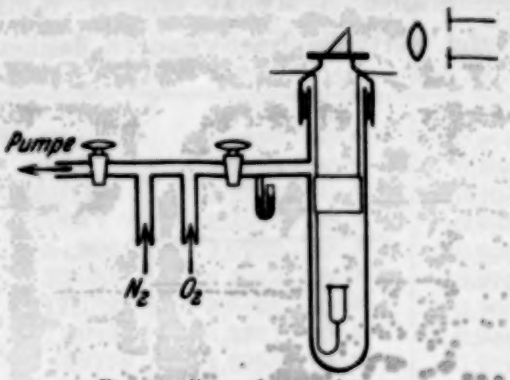


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Die Entladung wurde von einem großen Induktorium betrieben (Leistung 400 Watt, Spannung etwa 8000 Volt). Zur Abkühlung der sich sonst stark erhitzenden Glaswände und auch zum Ausfrieren der Stickoxyde wurde das Entladungsrohr dauernd in flüssiger Luft gehalten. Dieser Umstand bewirkte einen konstanten Strom von Hg-Dampf (p bei Zimmertemperatur etwa 0,002 mm) vom Manometerrohr in die Entladung[2]). Stickstoff wurde aus Natriumacid, Sauerstoff aus Kaliumpermanganat gewonnen.

---

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **83**, 152, 1933; **84**, 402, 1933. — [2]) Für den eigentlichen Zweck der Untersuchung — Reaktion von N_2 mit O_2 — erwies sich dieser Umstand als nicht störend.

Beide Gase wurden über P_2O_5 geleitet und in gleicher Menge in das Entladungsrohr eingelassen.

Der Druck des Gasgemisches, mit einem Quecksilbermanometer gemessen, betrug am Anfang des Versuchs einige Millimeter.

Das Entladungsrohr trug an seinem oberen Ende ein Planfenster und ein 90°-Prisma, welches durch eine Linse das Bild der Entladung auf dem Spektrographenspalt entwarf; aufgenommen wurde mit einem Glasspektrographen von Fuess auf orthochromatischen Platten; die Expositionszeit betrug 3 Minuten.

Fig. 2 zeigt das Spektrum der Entadung *a* in reinem Stickstoff (erste und zweite positive Gruppe), *b* in reinem Sauerstoff (das Linienspektrum), *c* im Gemisch von N_2 und O_2. Die Hg-Linien sind nur auf der unteren Aufnahme zu sehen. Die Linie 5461 Å zeichnet sich durch ihre

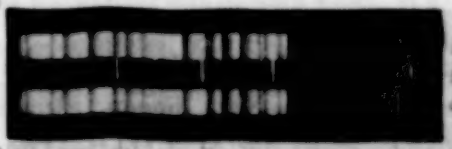


Fig. 2. Spektrum der Entladung.
a) in reinem Stickstoff, *b*) in reinem Sauerstoff, *c*) im $N_2 + O_2$-Gemisch.

Intensität besonders aus und ist auf den Orginalaufnahmen weitaus die stärkste im ganzen Spektrum. Die übrigen Hg-Linien sind ganz schwach.

Eine ganz rohe photometrische Schätzung zeigt, daß 5461 Å 30- bis 40mal das gelbe Dublett an Intensität übertrifft. Wenn man noch die relativ kleine Empfindlichkeit der Platte im grünen Spektralgebiet berücksichtigt, so muß dies Verhältnis noch 2- bis 3mal vergrößert werden und wird somit von derselben Größenordnung, wie in den Versuchen von Güntherschulze und Betz, wo es etwa 100 betrug.

Unverständlich erscheint auf den ersten Blick, daß die Hg-Linien 4358 und 4047 Å ganz schwach sind, obgleich sie demselben Niveau $^3S_1$ entstammen wie die Linie 5461 Å. Die Möglichkeit einer so ausgesprochenen Änderung der Übergangswahrscheinlichkeiten ist kaum in Betracht zu ziehen. Die einfachste Erklärung ist, daß sie absorbiert werden und zwar von NO_2, das sich, wie bekannt, in der Entladung bildet. Dabei entsteht aber die Frage, warum die intensiven Kanten der zweiten positiven Stickstoffgruppe, die auch in diesem Gebiete liegen, nichts an Intensität verloren haben. Dies erklärt sich durch die räumliche Ausdehnung der

Entladung und die Beobachtungsmethode. Die Form der Elektroden (breiter offener Zylinder und eine enge verschlossene Röhre) verleiht der Entladung eine Gleichrichterwirkung. Die untere Elektrode wirkt wie eine Hohlkathode, die mit sehr intensivem, negativem Leuchten erfüllt ist, an der oberen Elektrode bildet sich die positive Säule aus, die für die Emission der Stickstoffbanden maßgebend ist. Die Emission der Hg-Linien 5461, 4358, 4047 Å findet, wie man aus den Versuchen mit buntem Wasserstoff schließen kann, in der unmittelbaren Nähe der Kathode statt, hier also innen oder gleich neben der unteren Elektrode. Vorwiegend in demselben[1]) Gebiet findet auch die Reaktion von N_2 mit O_2 statt, die zur Bildung von NO_2 führt. Wenn nun durch die ganze Entladung hindurch photographiert wird, so wird die Hg-Emission durch eine absorbierende Schicht von NO_2 aufgenommen, während die Stickstoffbanden aus der positiven Säule direkt auf den Spalt gelangen. Damit könnte man die sehr beträchtliche Schwächung der Linien 4358 und 4047 erklären.

In einem Entladungsrohr geeigneter Konstruktion könnte dieser Umstand vielleicht als Indikator von NO_2 dienen, also einige neue Beiträge zur Entwirrung des Mechanismus der $N_2 + O_2$-Reaktion liefern. Es bleibt jetzt noch zu zeigen, warum weder in reinem Stickstoff, noch in reinem Sauerstoff Hg-Linien beobachtet werden konnten. Wie Versuche mit aktivem Stickstoff zeigen[2]), ist das Hg-Spektrum in der N_2-Entladung nur schwer zu erregen, da eine Reaktion mit Bildung von Quecksilbernitriden stattfindet. Das gleiche gilt auch für die Entladung im Sauerstoff, wo eine Oxydation des Hg vor sich geht. Das beinahe gänzliche Fehlen der Hg-Linien zeigt, daß diese beiden Prozesse praktisch bei jedem Stoß stattfinden.

Über den Mechanismus der anomal starken Anregung des Hg-Tripletts läßt sich jetzt noch wenig aussagen. Wie die Anregungsbedingungen zeigen, ist dieser Effekt langsamen Elektronen zuzuschreiben, wobei noch andere unbekannte Faktoren ausschlaggebend sind. Wie die vorliegende Untersuchung zeigt, ist eine spezifische Wirkung von atomarem Wasserstoff, oder sogar Protonen, wie es die Arbeiten von Güntherschulze und Betz zu zeigen schienen, wenig plausibel.

---

[1]) J. W. Westhaver u. A. K. Brewer, Journ. phys. chem. **34**, 554, 1930. — [2]) E. Lau u. O. Reichenheim, Ann. d. Phys. **12**, 52, 1932.

Über die Selbstenergie des Elektrons.

Von **V. Weisskopf** in Zürich.

(Eingegangen am 13. März 1934.)

Es wird die Selbstenergie des Elektrons im engeren formalen Anschluß an die klassische Strahlungstheorie abgeleitet, und die Selbstenergie eines Elektrons bei besetzten negativen Energiezuständen berechnet, was der Vorstellung der Diracschen „Löchertheorie" des positiven und negativen Elektrons entspricht. Wie zu erwarten, divergiert die Selbstenergie auch in dieser Theorie, und zwar in dem gleichen Grade wie in der gewöhnlichen Einelektronentheorie.

1. Problemstellung.

Die Selbstenergie des Elektrons ist die Energie des elektromagnetischen Feldes, das durch das Elektron erzeugt wird, zuzüglich der Energie der Wechselwirkung des Elektrons mit diesem Feld. Waller[1]), Oppenheimer[2]) und Rosenfeld[3]) berechneten die Selbstenergie des freien Elektrons mit Hilfe der Diracschen relativistischen Wellengleichung des Elektrons und der Diracschen Theorie der Wechselwirkung zwischen Materie und Licht. Sie benutzten dabei ein Näherungsverfahren, das die Selbstenergie in Potenzen der Ladung e darstellt. Sie fanden, daß bereits das erste Glied, das proportional zu e^2 ist, unendlich groß wird, was im wesentlichen davon herrührt, daß die Theorie der Wechselwirkung des Elektrons mit dem elektromagnetischen Feld auf den klassischen Bewegungsgleichungen eines punktförmigen Elektrons aufgebaut ist, dessen Selbstenergie auch in der klassischen Theorie bekanntlich unendlich wird[4]).

In der vorliegenden Note sollen vorerst die Ausdrücke für die Selbstenergie ohne direkte Anwendung der Quantenelektrodynamik, aber mit Hilfe der Heisenbergschen Strahlungstheorie[5]) abgeleitet werden, die sich viel enger an die klassische Elektrodynamik anschließt; das Strahlungs-

---

[1]) I. Waller, ZS. f. Phys. **62**, 673, 1930. — [2]) R. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 461, 1930. — [3]) L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. **70**, 454, 1931. — [4]) Kürzlich wurde von G. Wenzel (ZS. f. Phys. **86**, 479, 635, 1933) gezeigt, daß man durch geeignete Grenzübergänge die Divergenz der Selbstenergie in der klassischen Elektronentheorie umgehen kann. Die Übertragung dieser Methoden auf die Quantentheorie versagte jedoch, da der Grad des Unendlichwerdens in der Quantentheorie nach Waller höher ist als in der klassischen. Die dort ausgesprochene Hoffnung, daß im Formalismus der Diracschen „Löchertheorie" der Grad des Unendlichwerdens kleiner wird, trifft zwar für den elektrostatischen Teil zu, nicht aber für den elektrodynamischen, so daß die Wentzelsche Methode auch hier versagen muß. — [5]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **9**, 338, 1931; siehe auch W. Paulis Artikel in Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. XXIV/1, 2. Aufl., S. 201—210.

feld wird klassisch aus Strom und Ladungsdichte des Atoms berechnet, die Amplituden der elektromagnetischen Potentiale werden aber im Endresultat als nicht vertauschbar angesehen. Diese Methode liefert ebenso, wie in einer entsprechenden Arbeit von Casimir[1]) über die natürliche Linienbreite gezeigt wurde, dasselbe Resultat wie die explizite Quantenelektrodynamik und führt daher auch zu denselben Schwierigkeiten. Sie ist mit der letzteren in jeder Hinsicht äquivalent. Es ist daher vielleicht nicht ganz angebracht, wenn diese Methode im Gegensatz zu der Diracschen Strahlungstheorie als eine Korrespondenzmethode bezeichnet wurde (siehe Casimir, l. c.), wenn man mit Bohr den wesentlichen Inhalt des Korrespondenzarguments in der Tendenz sieht, die Konsequenzen der klassischen Theorie solange aufrecht zu erhalten, als sie nicht direkt den spezifisch atommechanischen Phänomenen widersprechen.

Weiterhin soll die Rechnung allgemein für ein Mehrelektronensystem durchgeführt werden, um auch für den Fall ausgewertet zu werden, daß alle negativen Energiezustände besetzt sind. Man kann dann die Selbstenergie eines Elektrons in der neuen Diracschen „Löcher"theorie berechnen. Diese Theorie nimmt ja bekanntlich an, um die Schwierigkeiten der negativen Energiezustände zu beseitigen, daß diese Zustände im allgemeinen besetzt sind. Von dem durch sämtliche vorhandenen Elektronen herrührenden Dichte-Stromvektor macht sich jedoch nur ein gewisser Restbetrag bemerkbar, den man erhält, wenn man denjenigen Dichte-Stromvektor abzieht, der von der vollständigen Besetzung aller negativen Zustände des Elektrons erzeugt wird. Ist daher z. B. ein negativer Energiezustand unbesetzt geblieben, so erhält man einen Restbetrag, der dem Stromdichtevektor eines positiven Elektrons entspricht.

Da wir uns bei der Berechnung der Selbstenergie auf die zu e^2 proportionalen Glieder in der Entwicklung nach Potenzen der Ladung beschränken, so treten deshalb auch in der Rechnung nicht jene Schwierigkeiten und Mehrdeutigkeiten auf, die bei der Wirkung der elektromagnetischen Felder auf die Elektronen in negativen Zuständen erscheinen, da diese in der verlangten Näherung als frei angenommen werden dürfen.

2. *Die Selbstenergie des Elektrons.*

Der Energieoperator eines Elektrons mit einem umgebenden Feld ist

$$H = c\left(\vec{\alpha}, \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right) + \beta m c^2 + \frac{1}{8\pi}\int (\vec{E}^2 + \vec{H}^2)\,\mathrm{d}\vec{r}\,,$$

[1]) H. Casimir, ZS. f. Phys. **81**, 496, 1933.

wobei $\vec{\alpha}$ und β die bekannten Diracschen Spinmatrizen, $\vec{A}$ das Vektorpotential des Feldes $\vec{E}, \vec{H}$ ist. Es sei hervorgehoben, daß das skalare Potential Φ gar nicht in diesem Ausdruck auftritt[1]). Die Selbstenergie ist dann durch den Erwartungswert von

$$E = -\int (\vec{i}\,\vec{A})\,\mathrm{d}\,\vec{r} + \frac{1}{8\pi}\int (\vec{E}^2 + \vec{H}^2)\,\mathrm{d}\,\vec{r}$$

gegeben, wobei $\vec{i} = e\vec{\alpha}$ der Stromdichteoperator ist und $\vec{A}, \vec{E}, \vec{H}$ hier das Feld beschreiben, das von der Stromdichte $\vec{i}$ und der Ladungsdichte ϱ erzeugt wird.

Wir teilen nun das elektromagnetische Feld in einen rotationsfreien Teil mit den Komponenten $\vec{A}_l, \vec{E}_l (\vec{H}_l = 0)$ und einen divergenzfreien Teil[2]) $\vec{A}_{tr}, \vec{E}_{tr}, \vec{H}_{tr}$. Die vom ersten Teil stammende „elektrostatische" Selbstenergie

$$E^S = -\int (\vec{i}\,\vec{A}_l)\,\mathrm{d}\,\vec{r} + \frac{1}{8\pi}\int \vec{E}_l^2\,\mathrm{d}\,\vec{r}$$

können wir leicht durch Umeichung der Potentiale, mit Hilfe der Ausdrücke $\vec{A}_l = \mathrm{grad}\,\lambda$, $\Phi' = \Phi - \lambda$, (somit $\vec{E}_l = -\mathrm{grad}\,\varphi'$), auf folgende Form bringen:

$$E^S = \tfrac{1}{2}\int \varrho\,\Phi'\,\mathrm{d}\,\vec{r}, \tag{1}$$

wobei

$$\Phi'(\vec{r}) = \int \frac{\varrho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\,\mathrm{d}\,\vec{r}'. \tag{1a}$$

Die vom divergenzfreien Teil des Feldes stammende „elektrodynamische" Selbstenergie

$$E^D = -\int (\vec{i}_{tr}\,\vec{A}_{tr})\,\mathrm{d}\,\vec{r} + \frac{1}{8\pi}\int (E_{tr}^2 + H_{tr}^2)\,\mathrm{d}\,\vec{r}$$

kann man durch folgende Betrachtung in der hier allein betrachteten Näherung auf den zeitlichen Mittelwert von

$$E^D = -\tfrac{1}{2}\int (\vec{i}_{tr}\,\vec{A}_{tr})\,\mathrm{d}\,\vec{r} \tag{2}$$

reduzieren ($\vec{i}_{tr}$ ist der divergenzfreie Teil der Stromdichte). Es sei bemerkt, daß $\vec{A}_{tr}$ eine eichinvariante Größe ist.

---

[1]) $\mathrm{d}\,\vec{r}$ bedeutet das Volumelement $\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$. — [2]) Die Indizes rühren davon her, daß bei einer räumlichen Fourierzerlegung die ersteren durch transversale, die letzteren durch longitudinale Wellen dargestellt werden.

Nach einem bekannten Satz aus der analytischen Mechanik ist die Veränderung der Energie durch adiabatische Veränderung eines Parameters a gegeben durch

$$\Delta E = \overline{\frac{\partial H(p,q,a)}{\partial a}}\,\Delta a,$$

wobei der Strich Zeitmittelung oder in der Quantentheorie das Diagonalelement bedeutet. Wir dürfen i_{tr} als einen von den übrigen Variablen unabhängigen Parameter ansehen, da nur i_l durch die Kontinuitätsgleichung bestimmt ist. Setzen wir $i_{tr} = \lambda \cdot i^0_{tr}$ und lassen wir durch Veränderung von λ den Strom i_{tr} von Null bis zu seinem tatsächlichen Wert i^0_{tr} anwachsen, so erhalten wir auf Grund der Entwicklung

$$H' = -\int \vec{i}_{tr}\,\vec{A}_{tr}\,d\vec{r} = \lambda H'_1 + \lambda^2 H'_2 + \cdots,$$

wobei H'_0 zur Ladung e, H'_1 zu e^2 proportional ist, den Ausdruck:

$$E^D = \int_0^1 \overline{\frac{\partial H}{\partial i_{tr}}}\, i^0_{tr}\, d\lambda = \overline{H'_1} + \frac{1}{2}\overline{H'_2} + \cdots.$$

Das erste Glied ist proportional zur Ladung e und muß wegen der Symmetrie der Selbstenergie in bezug zum Vorzeichen von e verschwinden; beschränken wir uns auf die in e^2 quadratischen Glieder, erhalten wir somit $E^D = \frac{1}{2}\overline{H'}$.

In der Löchertheorie des Elektrons müssen wir statt (1) und (2) setzen:

$$E^S = \frac{1}{2}\int\int \frac{[\varrho(\vec{r}) - \tilde{\varrho}(\vec{r})][\varrho(\vec{r}') - \tilde{\varrho}(\vec{r}')]}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\, d\vec{r}\, d\vec{r}', \tag{3}$$

$$E^D = -\tfrac{1}{2}\int (\vec{i}(\vec{r}) - \tilde{\vec{i}}(\vec{r}),\ \vec{A}(\vec{r}) - \tilde{\vec{A}}(\vec{r}))\, d\vec{r}, \tag{4}$$

wobei $\tilde{\varrho}$ und $\tilde{\vec{i}}$ die abzuziehende Ladungs- und Stromdichte der Elektronen in den negativen Zuständen und $\tilde{\vec{A}}$ deren erzeugtes Vektorpotential bedeutet. Außerdem müssen wir beachten, daß in dieser Theorie dem „Vakuum", d. h. jenem Zustand, bei dem alle negativen Energieniveaus besetzt sind, auch eine Selbstenergie zugehört. Als Selbstenergie eines Elektrons ist dann die Differenz zwischen der Energie des Zustandes mit einem normalen Elektron positiver Energie bei Besetzen negativer Energieniveaus, und der Selbstenergie des „Vakuums" zu nehmen.

3. *Berechnung der Selbstenergie.*

Bei der Berechnung der Energieausdrücke (3) und (4) gehen wir aus von den stationären Zuständen eines freien Elektrons, die sich aus der Dirac-Gleichung

$$\frac{\hbar c}{i}(\vec{\alpha}, \mathrm{grad})\,\varphi + \beta m c^2 \varphi = E\varphi$$

ergeben. Die Eigenfunktionen sind[1])

$$\varphi^k(\vec{p}\,\vec{r}) = \frac{1}{h^3}\, u^k(\vec{p})\, e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\,\vec{r})}, \quad k = 1, 2, 3, 4, \tag{5}$$

mit den Eigenwerten

$$E^k(p) = +c\sqrt{p^2 + m^2 c^2} \quad \text{für} \quad k = 1, 2,$$
$$E^k(p) = -c\sqrt{p^2 + m^2 c^2} \quad \text{„} \quad k = 3, 4.$$

Die Funktionen φ^k bzw. die Größen $u^k(\vec{p})$ sind vierkomponentige Größen und lassen sich als Vektoren im vierdimensionalen Spinraum darstellen. Das skalare Produkt zweier solcher Größen schreiben wir in der Form[2]):

$$\{u^{k*}(p), u^l(p')\} = \sum_{\varrho=1}^{4} u_\varrho^{k*}(p)\, u_\varrho^l(p'),$$

wobei $u_\varrho^k(p)$, $\varrho = 1 \ldots 4$, die Komponenten von $u^k(p)$ sind. Es gilt stets:

$$\{u^{k*}(\vec{p})\, u^l(\vec{p})\} = \delta_{kl}, \quad \sum_{k=1}^{4} u_\varrho^{k*}(\vec{p})\, u_\sigma^k(\vec{p}) = \delta_{\varrho\sigma}. \tag{6}$$

Mit diesen Beziehungen ist die Normierung der Eigenfunktionen in der üblichen Weise festgesetzt, daß

$$\int \{\varphi^{k*}(\vec{p}\,\vec{r}), \varphi^l(\vec{p}'\vec{r})\}\, \mathrm{d}\vec{r} = \delta(\vec{p} - \vec{p}')\, \delta_{kl}. \tag{6'}$$

Eine normierte Eigenfunktion stellt dann gerade ein Elektron im Volumen h^3 dar. Die mit dieser Normierung gewonnenen Werte für die Selbstenergie müssen daher mit h^3/V multipliziert werden, wobei V das Gesamtvolumen ist, um auf ein einziges Elektron bezogen zu werden.

Zur Berechnung der Selbstenergie eines Mehrelektronensystems ist es vorteilhaft, die Methode der gequantelten Wellen zu verwenden, in denen die Ladungs- und Stromdichte als Operatoren auf die Eigenfunktionen wirken, deren Variable die Besetzungszahlen $N^k(\vec{p})$ der stationären Zustände $\vec{p}^k$, $k = 1 \ldots 4$ des freien Elektrons sind. Es gilt dann:

$$\left.\begin{aligned} \varrho(\vec{r}) &= \{\psi^\dagger(\vec{r}), \psi(\vec{r})\}, \\ \vec{i}(\vec{r}) &= \{\psi^\dagger(\vec{r}), \alpha\, \psi(\vec{r})\} \end{aligned}\right| \tag{7}$$

mit

$$\psi = \sum_k \int \mathrm{d}\vec{p}\, a^k(\vec{p})\, \varphi^k(\vec{p}\,\vec{r}). \tag{8}$$

---

[1]) $2\pi\hbar = h$ = Plancksche Konstante. Wir verwenden im folgenden beide Zeichen $\hbar$ und h. — [2]) Dort, wo kein Mißverständnis möglich ist, ist der Pfeil über dem Buchstaben weggelassen.

Die $a^k(\vec{p})$ sind Operatoren, die auf die Eigenfunktionen $c(\ldots N^k(p)\ldots)$ in folgender Weise wirken:

$$a^k(p)\cdot c(\cdots N^k(p)\cdots) = \varepsilon N^k(p)\, c(\cdots 1 - N^k(p)\cdots),$$
$$a^{\dagger k}(p)\cdot c(\cdots N^k(p)\cdots) = \varepsilon\,(1 - N^k(p))\cdot c(\cdots 1 - N^k(p)\cdots),$$

wobei ε den Wert $+1$ oder -1 haben kann. Es ist also

$$\left.\begin{aligned} a^{k\dagger}(p)\, a^k(p) &= N^k(p), \\ a^k(p)\, a^{k\dagger}(p) &= 1 - N^k(p). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

a) Die elektrostatische Selbstenergie. Wir berechnen erst den elektrostatischen Teil der Selbstenergie E^S, der zu einer bestimmten Besetzung der Zustände gehört. Um Indizes zu sparen, bezeichnen wir bis auf weiteres die Zustände $\vec{p}^k$ mit einem Buchstaben q, r, $s\ldots$ und verstehen unter $\overset{+}{q}, \overset{+}{r}, \ldots$ bzw. $\bar{q}, \bar{r}\ldots$ Zustände positiver oder negativer Energie. Die Summe über k und das Integral über $\vec{p}$ in (8) sei durch eine einzige symbolische Summe ersetzt:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_q a_q\, \varphi_q(\vec{r}).$$

Die Dichte $\tilde{\varrho}$ der Elektronen in den Zuständen negativer Energie ist dann

$$\tilde{\varrho}(\vec{r}) = \sum_{\bar{q}} \{\varphi_{\bar{q}}^*(\vec{r}),\, \varphi_{\bar{q}}(\vec{r})\}. \tag{10}$$

Unter Benutzung der Größe

$$A_{qrst} = e^2 \int \frac{\{\varphi_q^*(\vec{r}),\, \varphi_r(\vec{r})\}\,\{\varphi_s^*(\vec{r}'),\, \varphi_t(\vec{r}')\}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\, \mathrm{d}\vec{r}\, \mathrm{d}\vec{r}' = A_{rqts} \tag{11}$$

läßt sich E^S nach (3), (7) und (10) in der Form schreiben:

$$2E^S = \sum_{qrst} a_q^\dagger a_r a_s^\dagger a_t A_{qrst} - 2\sum_{qr} a_q^\dagger a_r \sum_{\bar{s}} A_{qr\bar{s}\bar{s}} + \sum_{\bar{s}\bar{t}} A_{\bar{s}\bar{s}\bar{t}\bar{t}}.$$

E^S ist in erster Näherung das Diagonalelement des Operators E^S, das dem betrachteten Besetzungszustand $\ldots N_q \ldots$ entspricht. Da dieses bereits proportional zu e^2 ist, können wir uns auf diese Näherung beschränken. Von den Operatoren $a_q^\dagger a_r a_s^\dagger a_t$ und $a_q^\dagger a_r$ haben nur die folgenden Kombinationen Diagonalelemente

$$a_q^\dagger a_q a_r^\dagger a_r = N_q N_r,$$
$$a_q^\dagger a_r a_r^\dagger a_q = N_q (1 - N_r),$$
$$a_q^\dagger a_q = N_q,$$

was leicht aus (9) folgt.

Wir erhalten so für das Diagonalelement von E^S:

$$2E^S = \sum_{q\,r} N_q N_r A_{q\,q\,r\,r} - 2\sum_{r\,s} N_r A_{r\,r\,s\,s} + \sum_{r\,s} A_{r\,r\,s\,s} + \sum_{q\,r} N_q (1-N_r) A_{q\,r\,r\,q}. \quad (12)$$

Berechnen wir auf Grund dieses Ausdrucks die Coulombenergie des „Vakuums", (das ist $N_q^+ = 0$, $N_q^- = 1$ für alle q), so erhalten wir:

$$2E^S_{\text{Vak.}} = \sum_{q\,r} A_{q\,r\,r\,q}.$$

Die Gesamtenergie eines Elektrons im Zustand q_0^+ bei besetzten negativen Energieniveaus wird

$$2E^S_{\text{Vak.}+1} = A_{q_0\,q_0\,q_0\,q_0} + \sum_{r \neq q_0}{}' A_{q_0\,r\,r\,q_0} + \sum_{r\,s} A_{r\,s\,s\,r} - \sum_{r} A_{r\,q_0\,q_0\,r},$$

so daß wir für die elektrostatische Selbstenergie eines Elektrons im Zustand q_0 die Differenz beider Werte erhalten:

$$2E^S = \sum_{r} A_{q_0\,r\,r\,q_0} - \sum_{r} A_{q_0\,r\,r\,q_0}. \quad (13)$$

Die elektrostatische Selbstenergie nach der üblichen Diracschen Theorie ohne besetzte negative Energiezustände erhält man aus (12), wenn man $\tilde{\varrho} = 0$ setzt und $N_q = 0$ für alle q^+ und q^- bis auf $q_0^+ = 1$. Es ergibt sich dann

$$2E^S = \sum_{r} A_{q_0\,r\,r\,q_0} + \sum_{r} A_{q_0\,r\,r\,q_0}. \quad (14)$$

Die Ausrechnung der Summen kann auf folgende Weise geschehen: Mit den ausführlicheren Bezeichnungen p^k der Zustände erhalten wir für $A_{q_0\,r\,r\,q_0}$ nach (11) und (5)

$$A_{p_0^k\,p^l\,p^l\,p_0^k} = \frac{e^2}{h^6} \{u^{k*}(p_0)\,u^l(p)\}\,\{u^{l*}(p)\,u^k(p_0)\} \cdot \int \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}-\vec{p}_0,\,\vec{r}-\vec{r}')}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,\mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\vec{r}'.$$

Das Integral hat den Wert

$$\frac{h^2}{\pi}\,\frac{1}{(\vec{p}-\vec{p}_0)^2} \cdot V,$$

wobei V das betrachtete Gesamtvolumen $\int \mathrm{d}\vec{r}$ ist.

Nun berücksichtigen wir die Normierung der Eigenfunktionen und reduzieren — wie bei (6) erwähnt — das Resultat auf ein einziges Elektron durch Multiplikation mit h^3/V, und erhalten:

$$A_{p_0^k\,p^l\,p^l\,p_0^k} = \frac{e^2}{\pi h}\,\frac{\{u^{k*}(p_0)\,u^l(p)\}\,\{u^{l*}(p)\,u^k(p_0)\}}{(\vec{p}-\vec{p}_0)^2},$$

und somit für (13)

$$\frac{2\pi h}{e^2} E^S = \Big(\sum_{l=1,2} - \sum_{l=3,4}\Big) \int \frac{\{u^{k*}(p_0), u^l(p)\}\,\{u^{l*}(p), u^k(p_0)\}}{(\vec{p} - \vec{p}_0)^2}\, \mathrm{d}\vec{p}.$$

Die Auswertung der Summe über l wird dadurch sehr erleichtert, daß man zugleich auch über die Werte $k = 1$ und 2 summiert, was nur einen Faktor 2 ergibt, da die Energie eines freien Elektrons nicht von der Spinrichtung abhängen kann. Es ist stets sehr bequem, bei Summierungen über die beiden Spinzustände folgende Relation zu benutzen:

$$\frac{(\vec{\alpha}, \vec{p}) + \beta m c}{P} u^k(p) = \begin{cases} + u^k(p) & \text{für } k = 1, 2 \\ - u^k(p) & \text{„ } k = 3, 4, \end{cases}$$

wobei auch im folgenden stets gelten soll:

$$P = + \sqrt{p^2 + m^2 c^2}. \tag{15}$$

Dann kann man E^S in einer Form schreiben, wo über alle vier Indizes summiert ist:

$$\frac{2\pi h}{e^2} E^S = \sum_{k,l}^{1\ldots4} \frac{1}{4} \int \frac{\left\{u^{k*}(p_0) \dfrac{(\vec{\alpha}, \vec{p}) + \beta m c}{P} u^l(p)\right\} \left\{u^{*l}(p) \left[1 + \dfrac{(\vec{\alpha}, \vec{p}_0) + \beta m c}{P_0}\right] u^k(p)\right\}}{(\vec{p} - \vec{p}_0)^2} \mathrm{d}\vec{p},$$

und die bequeme Relation

$$\sum_{k,l}^{1\ldots4} \{u^{k*}(p_0), O\, u^l(p)\}\,\{u^{l*}(p), O'\, u^k(p)\} = Sp\,(O \cdot O')$$

benutzen, wobei O und O' als vierreihige Matrizen in bezug auf den Spinraum gedacht sind[1]). Diese Beziehung folgt aus den Orthogonalitätsrelationen (6). Man wird dadurch unabhängig von der speziellen Darstellung der $u^k(p)$.

Aus der Beziehung

$$Sp\,[(\vec{\alpha}, \vec{p}) + \beta m c][P_0 + (\vec{\alpha}, \vec{p}_0) + \beta m c] = 4\,(\vec{p}, \vec{p}_0) + 4 m^2 c^2$$

folgt dann sofort

$$\frac{2\pi h}{e^2} E^S = \int \frac{(\vec{p}, \vec{p}_0) + m^2 c^2}{P\, P_0\, (\vec{p} - \vec{p})^2}\, \mathrm{d}\vec{p}.$$

Dies gibt nach Integration über die Richtungen von $\vec{p}$ ein Integral über die Beträge von $|\vec{p}| = p$:

$$E^S = \frac{e^2}{h\, P_0} \int_0^\infty \mathrm{d}\, p \left[\frac{p}{2 p_0 P} \left(m^2 c^2 + \tfrac{1}{2}\,(p^2 + p_0^2)\right) \lg \frac{(p + p_0)^2}{(p - p_0)^2} - \frac{p^2}{P}\right].$$

[1]) $Sp\,(O \cdot O')$ bedeutet Spur des Matrixproduktes $O \cdot O'$.

Wenn wir den Integranden für $p > p_0$ nach Potenzen von p entwickeln, so erhalten wir:

$$E^S = \frac{e^2}{h P_0}(2 m^2 c^2 + p_0^2) \cdot \int \frac{\mathrm{d}p}{p} + \cdots,$$

wobei Glieder von höherer Ordnung in $1/p$, die bei der Integration endliche Beiträge ergeben, weggelassen sind. Die elektrostatische Selbstenergie divergiert also *logarithmisch* in der „Löchertheorie".

Zum Vergleich dazu sei die nach (14) berechnete Selbstenergie des Elektrons nach der Diracschen Einelektronentheorie angegeben:

$$E^S = \frac{e^2}{2\pi h}\int \frac{\mathrm{d}\vec{p}}{(\vec{p}-\vec{p})^2} = \frac{e^2}{h}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}p \cdot p}{2 p_0} \lg \frac{(p+p_0)^2}{(p-p_0)^2} = \frac{e^2}{h}\int \mathrm{d}p + \cdots,$$

welche linear divergiert.

b) Die elektrodynamische Selbstenergie. Wir kommen nun zur Berechnung von E^D. Hier entwickeln wir das Vektorpotential $\vec{A}_{tr}$ nach Potenzen von e:

$$\vec{A}_{tr} = \vec{A}^0_{tr} + \vec{A}^1_{tr} + \cdots$$

Der von e unabhängige Teil $\vec{A}^0_{tr}$ darf nicht gleich Null gesetzt werden, obwohl er nach der klassischen Elektrodynamik natürlich verschwindet. Tatsächlich repräsentiert er aber die im leeren Raum vorhandenen Nullpunktsschwankungen der Feldstärke. Allgemein kann man die Wirkung dieser Nullpunktsfeldstärke, die zur spontanen Emission Anlaß gibt, dadurch berücksichtigen, daß man das im Raume befindliche Lichtfeld folgendermaßen in einer Fourierzerlegung anschreibt:

$$A^0_{tr} = \sum_j^{1,2} \int \mathrm{d}\vec{k} \left(\vec{A}^+_j(\vec{k})\, e^{\frac{i}{h}(\vec{k},\vec{r}) + \frac{ic}{h} k t} + \vec{A}^-_j(\vec{k})\, e^{-\frac{i}{h}(\vec{k},\vec{r}) - \frac{ic}{h} k t} \right). \quad (16)$$

Der Index j bezeichnet die beiden Polarisationsrichtungen ($k = |\vec{k}|$). Infolge der zeitlichen Periodizität von $\vec{A}_{tr}$ werden in den Resultaten stets in $\vec{A}_{tr}$ quadratische Ausdrücke der Form $A^+_j(\vec{k})\, A^-_j(\vec{k})$ oder $A^-_j(\vec{k})\, A^+_j(\vec{k})$ vorkommen. Nach der klassischen Elektrodynamik ist:

$$\vec{A}^+_j(\vec{k})\, \vec{A}^-_j(\vec{k}) + \vec{A}^-_j(\vec{k})\, \vec{A}^+_j(\vec{k}) = \frac{h^3}{\pi k^2} S_j(\vec{k}), \quad (17)$$

wobei $S_j(\vec{k})\,\mathrm{d}\vec{k}$ die Energiedichte in der Strahlung mit dem Impulsvektor $\vec{k}$ und der Polarisation j ist.

An dieser Stelle muß man, um der Quantentheorie gerecht zu werden, die Nichtvertauschbarkeit der $A_j(k)$ berücksichtigen. Wenn man in dem

Ausdruck für die Ladungsdichte die Reihenfolge $e\psi^+\psi$ (statt $e\psi\psi^+$) festlegt, so setze man

$$\left.\begin{aligned} 2\,\vec{A}_j^+(\vec{k})\,\vec{A}_j^-(\vec{k}) &= \frac{h^2}{\pi k^3}\left(S_j(\vec{k}) + \frac{ck}{h^3}\right), \\ 2\,A_j^-(\vec{k})\,A_j^+(\vec{k}) &= \frac{h^2}{\pi k^3}\,S_j(\vec{k}). \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Während der klassische Ausdruck (17) nur die durch das äußere Strahlungsfeld erzwungenen Übergänge eines atomaren Systems ergibt, erhält man durch den Zusatz $\frac{ck}{h^3}$ die zusätzlichen spontanen Emissionsübergänge, da die Verbindung $A_j^+ A_j^-$ nur bei Emission, $A_j^- A_j^+$ nur bei Absorption auftritt[1]).

Die Berechnung von $\vec{A}^1_{\mathrm{tr}}$ geschieht nach der Formel

$$\vec{A}^1_{\mathrm{tr}}(\vec{r}) = \int \frac{[\mathfrak{i}^0_{\mathrm{tr}}(\vec{r}')]}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\,\mathrm{d}\vec{r}', \tag{19}$$

wobei die eckigen Klammern bedeuten, daß der Strom $\mathfrak{i}^0_{\mathrm{tr}}$ retardiert zu nehmen ist. Die Bezeichnung $\mathfrak{i}^0_{\mathrm{tr}}$ deutet darauf hin, daß in dieser Näherung nur der von den Potentialen ungestörte Strom zu nehmen ist. Dieser lautet in seiner zeitlichen Abhängigkeit nach (7) und (8):

$$\vec{\mathfrak{i}}^0_{\mathrm{tr}}(\vec{r}') = \frac{e}{h^3}\sum_{k,l}\iint \mathrm{d}\vec{p}\,\mathrm{d}\vec{p}'\,a^{k\dagger}(p')\,a^l(p)\,\{u^{k*}(p'), \vec{\alpha}_s\,u^l(p)\} \cdot e^{\frac{i}{h}(\vec{p}-\vec{p}',\vec{r}')} \cdot e^{\frac{i}{h}(E^l(p)-E^k(p'))t}. \tag{20}$$

$\vec{\alpha}_S$ ist die zu $\vec{p} - \vec{p}'$ senkrechte Komponente von $\vec{\alpha}$, die zu nehmen ist, um die Divergenzfreiheit von $\mathfrak{i}^0_{\mathrm{tr}}$ zu gewährleisten. Darauf folgt nach Durchführung der Integration über $\vec{r}'$ und nach Einführung der neuen Variablen $\vec{k} = \vec{p}' - \vec{p}$

$$\vec{A}^1_{\mathrm{tr}}(\vec{r}') = \frac{ec}{2\pi h}\sum_{k,l}\int \mathrm{d}\vec{p}\int \mathrm{d}\vec{k}\,a^{k\dagger}(\vec{p}+\vec{k})\,a^l(p)\,\{u^{k*}(\vec{p}+\vec{k}), \vec{\alpha}_s\,u^l(\vec{p})\} \cdot \frac{1}{k}\left(\frac{1}{E^l(p) - E^k(\vec{p}+\vec{k}) + ck} - \frac{1}{E^l(p) - E^k(\vec{p}+\vec{k}) - ck}\right) e^{\frac{i}{h}(\vec{k},\vec{r}')} e^{\frac{i}{h}(E_l(p) - E^k(\vec{p}+\vec{k}))t}. \tag{21}$$

Ebenso wie das Potential $\vec{A}_{\mathrm{tr}}$ entwickeln wir die Stromdichte $\mathfrak{i}_{\mathrm{tr}}$:

$$\vec{\mathfrak{i}}_{\mathrm{tr}} = \vec{\mathfrak{i}}^0_{\mathrm{tr}} + \vec{\mathfrak{i}}^1_{\mathrm{tr}} + \cdots,$$

[1]) Diese Vorschrift ist z. B. im Artikel von W. Pauli in Geiger-Scheels Handb. d. Phys. S. 210 näher behandelt.

wobei $\mathfrak{i}^0_{tr}$ proportional zu e und durch (20) gegeben ist; $\mathfrak{i}^1_{tr}$ ist die durch $\mathfrak{A}^0_{tr}$ hervorgerufene Zusatzstromdichte, die wir durch ein Störungsverfahren berechnen können. Man erhält so

$$\mathfrak{i}^1_{tr} = -\frac{e^2}{h^3}\sum_j\sum_{k\,l}\int \mathrm{d}\,\mathfrak{p}\int d\mathfrak{k}\, a^{k\dagger}(\mathfrak{p})\, a^l(\mathfrak{p}+\mathfrak{k})\, a^{l\dagger}(\mathfrak{p}+\mathfrak{k})\, a^k(\mathfrak{p})\,\{u^{k*}(\mathfrak{p}), \mathfrak{\alpha}_s u^l(\mathfrak{p}+\mathfrak{k})\}$$

$$\cdot\left[\frac{\{u^{l*}(\mathfrak{p}+\mathfrak{k}), (\mathfrak{\alpha}, \mathfrak{A}^+_j(\mathfrak{k}))\,u^k(\mathfrak{p})\}}{E^k(\mathfrak{p}) - E^l(\mathfrak{p}+\mathfrak{k}) + ck}\, e^{\frac{i}{h}(\mathfrak{k},\mathfrak{r})} + \frac{\{u^{l*}(\mathfrak{p}+\mathfrak{k})(\mathfrak{\alpha}, \mathfrak{A}^+_j(-\mathfrak{k}))\,u^k(\mathfrak{p})\}}{E^k(\mathfrak{p}) - E^l(\mathfrak{p}+\mathfrak{k}) - ck}\right] e^{\frac{ic}{h}kt} \qquad (22)$$

+ entsprechende Glieder mit $\mathfrak{A}^-_j(\mathfrak{k})$ + zeitunabhängige Glieder.

Die angeführten hinzutretenden Glieder spielen im Endresultat keine Rolle.

Für die gesamte elektrodynamische Energie erhalten wir somit:

$$E^D = -\frac{1}{2}\int (\mathfrak{i}^0_{tr} + \mathfrak{i}^1_{tr} + \tilde{\mathfrak{i}},\ \mathfrak{A}^0_{tr} + \mathfrak{A}^1_{tr} + \tilde{\mathfrak{A}}_{tr}).$$

Man kann sich leicht überzeugen, daß das von den vollbesetzten negativen Zuständen herrührende Potential $\tilde{\mathfrak{A}}_{tr} = 0$ ist. Weiter verschwinden infolge der zeitlichen Periodizität die Kombinationen $(\mathfrak{i}^0_r + \tilde{\mathfrak{i}}, \mathfrak{A}^0_{tr})$ und $(\tilde{\mathfrak{i}}\,\mathfrak{A}^1_{tr})$ und es bleibt nach Weglassung des zu e^3 proportionalen Gliedes $(\mathfrak{i}^1_{tr}, \mathfrak{A}^1_{tr})$ übrig:

$$E^D = -\frac{1}{2}\int (\mathfrak{i}^0_{tr}, \mathfrak{A}^1_{tr})\,\mathrm{d}\,\mathfrak{r} - \frac{1}{2}\int (\mathfrak{i}^1_{tr}, \mathfrak{A}^0_{tr})\,\mathrm{d}\,\mathfrak{r}.$$

Die vier hier auftretenden Vektoren sind in (16), (20), (21) und (22) gegeben. Bei Ausrechnung von $\int (\mathfrak{i}^1\,\mathfrak{A}^0_{tr})\,\mathrm{d}\,\mathfrak{r}$ ist nach (18) einzusetzen[1]):

$$\mathfrak{A}^+_j(\mathfrak{k})\,\mathfrak{A}^-_j(\mathfrak{k}) = \mathfrak{A}^+_j(-\mathfrak{k})\,\mathfrak{A}^-_j(-\mathfrak{k}) = \frac{c}{2\pi k h}.$$

Man erhält dann

$$E^D = \frac{e^2}{2\pi h}\sum_{k\,l}\int \mathrm{d}\,\mathfrak{p}\int \frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{k}}{k} N^k(\mathfrak{p})\,(1 - N^l(\mathfrak{p}+\mathfrak{k}))$$

$$\cdot\frac{\{u^{k*}(\mathfrak{p}), \mathfrak{\alpha}_s u^l(\mathfrak{p}+\mathfrak{k})\}\,\{u^{*l}(\mathfrak{p}+\mathfrak{k}), \mathfrak{\alpha}_s u^k(\mathfrak{p})\}}{E^k(\mathfrak{p}) - E^l(\mathfrak{p}+\mathfrak{k}) - ck}. \qquad (23)$$

Hier sind bereits an Stelle der Operatoren $a^k(p)$ mit Hilfe von (9) die Besetzungszahlen $N^k(p)$ eingesetzt. $\mathfrak{\alpha}_S$ bedeutet die zu $\mathfrak{k}$ senkrechte Kom-

[1]) An dieser Stelle scheint es, als ob das Resultat von der Reihenfolge $\int (\mathfrak{i}^1\,\mathfrak{A}^0)\,\mathrm{d}\,\mathfrak{r}$ oder $\int (\mathfrak{A}^0\,\mathfrak{i}^1)\,\mathrm{d}\,\mathfrak{r}$ abhängen würde. Jedoch sieht man leicht, daß eine derartige Vertauschung auch die Reihenfolge der Operatoren $a(p)$ in $\int (\mathfrak{i}^0\,\mathfrak{A}^1)\,\mathrm{d}\,\mathfrak{r}$ in der Weise verändert, daß schließlich dasselbe Resultat entsteht.

ponente von $\vec{\alpha}$. Ebenso ist die Multiplikation mit h^3/V bereits vorgenommen [siehe Bemerkung nach Formel (6′) auf Seite 31].

(23) ist nach Reduktion auf den Fall eines Elektrons identisch mit dem von Waller auf Grund der Strahlungstheorie Diracs abgeleiteten Ausdruck. Es ist leicht zu sehen, daß auch die Wallersche Ableitung für das Mehrelektronenproblem den Faktor $N^k(p)\,(1-N^l(\vec{p}+\vec{k}))$ liefert.

Wenn wir den Ausdruck (23) für den von Waller berechneten Fall eines Elektrons mit dem Impuls p_0 spezialisieren, ($N^k(p)=\delta(p-p_0)$, $k=1$ oder 2), erhalten wir:

$$E^D = J_+^k(p_0) + J_-^k(p_0)$$

$$J_{\pm}^k(\vec{p}_0) = \frac{e^2 c}{2\pi h}\sum_l \int \frac{\mathrm{d}\vec{k}}{k}\,\frac{\{u^{k*}(\vec{p}_0)\,\vec{\alpha}_s\,u^l(\vec{p}+\vec{k})\}\;\{u^{*l}(\vec{p}+\vec{k})\,\vec{\alpha}_s\,u^k(\vec{p})\}}{E^k(\vec{p})-E^l(\vec{p}+\vec{k})-c\,k},$$

wobei in J_+^k über die Werte $l=1,\,2$; in J_-^k über die Werte $l=3,\,4$ zu summieren ist.

Für das „Vakuum" ($N^k(p)=1$ für $k=3,4$; $N^k(p)=0$ für $k=1,2$) ergibt sich

$$E^D_{\text{Vak.}} = \sum_{k=3,4}\int J_-^k(\vec{p})\,\mathrm{d}\vec{p}.$$

Für ein Elektron im Zustand $\vec{p}_0^{\,k}$, $k=1$ oder 2, bei besetzten negativen Zuständen ($N^k(\vec{p})=1$ für $k=3,4$, $N^k(\vec{p})=\delta(\vec{p}-\vec{p}_0)$ für $k=1$ oder 2):

$$E^D_{\text{Vak.}+1} = J_+^k(\vec{p}_0) + E^D_{\text{Vak.}}$$

$$-\frac{e^2 c}{2\pi h}\sum_{l=3,4}\int \frac{\mathrm{d}\vec{k}}{k}\,\frac{\{u^{l*}(\vec{p}_0-\vec{k}),\,\vec{\alpha}_s\,u^k(\vec{p}_0)\}\;\{u^{k*}(\vec{p}_0),\,\vec{\alpha}_s\,u^l(\vec{p}_0-\vec{k})\}}{E^l(\vec{p}-\vec{k})-E^k(p)-c\,k}.$$

Durch Einführung einer neuen Integrationsvariablen sieht man leicht, daß der dritte Term gleich J_-^k ist. Wir erhalten so für die Selbstenergie eines Elektrons im Zustand p_0^k in der „Löchertheorie" nach Abzug der „Vakuum"-energie:

$$E^D = J_+^k(p_0) - J_-^k(p_0).$$

Die Berechnung der $J^k(p)$ geschieht mit denselben Rechenmethoden, wie die Ausrechnung der elektrostatischen Energie. Man erhält so:

$$J_+^k(\vec{p}) = \frac{e^2}{2\pi h}\int \frac{\mathrm{d}\vec{k}}{k}\,\frac{P\,P_+ - \frac{1}{k^2}(\vec{k},\vec{p})^2 - (\vec{k},\vec{p}) - m^2c^2}{P\,P_-(P-P_+-k)},$$

$$J_-^k(\vec{p}) = \frac{e^2}{2\pi h}\int \frac{\mathrm{d}\vec{k}}{k}\,\frac{P\,P_+ + \frac{1}{k^2}(\vec{k},\vec{p})^2 + (\vec{k},\vec{p}) + m^2c^2}{P\,P_+(P+P_+-k)},\quad \text{für } k=1,2,$$

wobei $P = +\sqrt{p^2 + m^2 c^2}$, $P_\pm = +\sqrt{(\vec{p} + \vec{k})^2 + m^2 c^2}$.

Die Integration über die Richtungen von $\vec{k}$ ergibt:

$$J^k_\pm(p) = \frac{e^2}{h P}\left[\int_0^\infty \mathrm{d}k \frac{m^2 c^2}{p} \lg \frac{P - k \mp P_+}{P - k \mp P_-} - \int_0^\infty \mathrm{d}k\,(P - k)\right.$$

$$\mp \frac{1}{4}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}k}{k^3 p}(P^3 + P^2 k + P k^2 + k^3)(P_+ - P_-)$$

$$\left. \mp \frac{1}{12}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}k}{k^3 p}(P - k)(P_+^3 - P_-^3)\right].$$

Es bedeutet

$$P_\pm = \sqrt{(\vec{p} \pm \vec{k})^2 + m^2 c^2}.$$

Man sieht hieraus, daß $J^k_+ + J^k_-$ einen einfachen Ausdruck, nämlich

$$J^k_+ + J^k_- = \frac{e^2}{h}\left[\frac{m^2 c^2}{p P} \lg \frac{P + p}{P - p} - 2\right]\int_0^\infty \mathrm{d}k + \frac{2 e^2}{h P}\int_0^\infty k\,\mathrm{d}k$$

liefert, der die Selbstenergie eines einzigen freien Elektrons mit dem Impuls p darstellt und mit dem früher von Waller abgeleiteten Ausdruck identisch ist. Die Differenz $J^k_+ - J^k_-$, die die Selbstenergie eines Elektrons bei besetzten negativen Energiezuständen darstellt, ist nicht so übersichtlich. Wir geben daher nur die Glieder an, die bei einer Entwicklung des Integranden nach Potenzen von k für $k < p$ zu divergenten Integralen führen:

$$E^D = -\frac{11}{6}\frac{e^2}{h P} p^2 \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}k}{k} - \frac{e^2}{h}\frac{m^2 c^2}{p P} \lg \frac{P + p}{P - p}\int_0^\infty \mathrm{d}k - \frac{2 e^2}{h P}\int_0^\infty k\,\mathrm{d}k.$$

$$+ \text{endliche Glieder.}$$

Hieraus ersieht man auch, daß der Grad der Divergenz der Selbstenergie durch die Besetzung der negativen Zustände nicht geringer wird[1]).

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Pauli für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die stete Hilfe bei der Ausführung herzlich danken. Ebenso schulde ich Herrn Prof. Niels Bohr für die Diskussion der theoretischen Grundlagen besonderen Dank.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

[1]) Siehe Anm. 4 auf S. 27.

Über das Bandenspektrum des ionisierten Aluminiumhydrides.

Von **W. Holst** z. Z. in Stockholm.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1934.)

Es wird über ein neues Bandenspektrum des Aluminiumhydrids berichtet. Nach einer Analyse wird gezeigt, daß das Spektrum zu einem $^2\Pi_i \rightarrow {}^2\Sigma$-Übergang gehört. Der Träger des Systems ist demgemäß das ionisierte Aluminiumhydrid AlH^+. Die zwei neuen Terme werden in das Niveauschema eingeordnet. Es wird weiter über das Bandenspektrum des AlCl-Moleküls berichtet.

§ 1. Einleitung. In einer früheren Arbeit[1]) haben wir über ein neues Bandensystem ($^3\Sigma \rightarrow {}^3\Pi$) von AlH berichtet, und haben dabei einige vorläufige Mitteilungen über einige neue Banden bei 3600 Å veröffentlicht. Diese Banden werden hier analysiert und einem System $^2\Pi_i \rightarrow {}^2\Sigma$ zugeordnet. Der Träger des Systems ist demgemäß das ionisierte Aluminiumhydrid AlH^+.

§ 2. Experimentelles. Die neuen Banden bei 3600 Å erscheinen sowohl bei Bogenentladungen zwischen zwei Al-Elektroden in einer Wasserstoffatmosphäre bei reduziertem Druck, als auch bei Entladungen in einer Mischung von $AlCl_3$-Dampf und Wasserstoff. Die letztere Entladung, die analog der von Lochte-Holtgreven und van der Vleugel[2]) zur Darstellung der BH-Banden benutzten Methode ist, ist aber die bei weitem intensivste. Mit dieser Lichtquelle haben wir eine gut exponierte Platte in der zweiten Ordnung eines 6,5 m-Konkavgitters erhalten. (Disp. 0,95 Å/mm). Das angewandte Geissler-Rohr war aus Quarzgut hergestellt. Es wurde mit 5000 Volt und 1 Amp. Wechselstrom gespeist. Das wasserfreie und sublimierte $AlCl_3$ wurde in ein Ansatzrohr gebracht, das von außen durch ein Ölbad auf konstanter Temperatur (160 bis 170° C) gehalten werden konnte. Als Pumpenschutz wurde festes NaOH angewandt, das das gebildete HCl-Gas beseitigte. Die Chlorbildung, über welche Lochte-Holtgreven und van der Vleugel berichteten, hat uns keine Schwierigkeiten bereitet.

Je nach dem Druck des $AlCl_3$-Dampfes und der Intensität der Entladung, ändert sich das emittierte Spektrum bedeutend. Die AlH-Banden treten bei mäßigen $AlCl_3$-Drucken und bei stärkster Belastung des Rohres am intensivsten hervor.

---

[1]) W. Holst, ZS. f. Phys. **86**, 338, 1933. — [2]) W. Lochte-Holtgreven u. E. S. v. d. Vleugel, ebenda **70**, 188, 1931.

Wir haben das Spektrum in einem Hilger-C-Quarzspektrographen, einem 2 m-Plangitter und in einem 6,5 m-Konkavgitter photographiert. Weit im ultravioletten Teil des Spektrums erscheint die früher von Bengtson und Rydberg untersuchte $^1\Sigma \rightarrow {}'\Sigma$-Bande bei 2200 Å. Zwischen 2500 und 2900 Å erstreckt sich ein mächtiges Bandenspektrum, das wegen der dichten Rotationsstruktur dem AlCl-Moleküle zugeschrieben werden muß[1]). Es besteht aus engen nach Rot abschattierten Banden, die einen deutlichen Isotopieeffekt [AlCl (35) und AlCl (37)] aufweisen. Die Banden werden im § 6 näher beschrieben.

Bei 3600 Å befinden sich die neuen nach Violett abschattierten Hydridbanden die hier analysiert werden. In dem blauen Teil des Spektrums erscheinen außer dem altbekannten System $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ bei 4240 Å und der Interkombinationsbande $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ bei 4750 Å einige neue Banden, die eine dichte Rotationsstruktur haben und analog den ultravioletten Banden dem Moleküle AlCl zugeschrieben werden müssen. Sie sind nach Rot abschattiert. Außerdem erstreckt sich von 3000 bis 5000 Å das früher von Kulp untersuchte $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$-System von HCl^+. Die Intensität dieser Banden aber ist erheblich kleiner als die der AlH-Banden, so daß sie nicht störend einwirken.

§ 3. Struktur der Banden. Die Banden bei 3600 Å bilden zwei nach violett abschattierte Kanten. Jede Linie ist einfach und insgesamt sind sechs Zweige gefunden. Der äußerst nach Violett gelegene Zweig zeigt

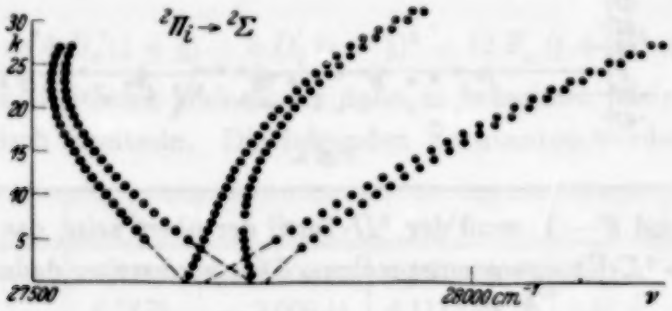


Fig. 1.

ein ganz markiertes Abbrechen, das wir als Prädissoziation gedeutet haben. Aus der Analyse hat sich ergeben, daß die beiden R- und die beiden P-Zweige bei $k = 27$ und $k = 29$ abgebrochen sind, während die beiden Q-Zweige bis zu noch höheren k-Werten verfolgt werden können. Dies Abbrechen scheint dem Fall der Prädissoziation, die R. de L. Kronig[2]) für das $^2\Pi^{**} \rightarrow {}^2\Sigma$-System bei MgH erläutert hat, analog zu sein. Das Abbrechen der Zweige ist aus dem Fortratdiagramm Fig. 1 ersichtlich.

[1]) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. London (A.) **106**, 174, 1924. — [2]) R. d. L. Kronig, ZS. f. Phys. **62**, 300, 1930.

Aus dem Fortratdiagramm und aus der Intensität der Q-Zweige ist ersichtlich, daß das System nur einem $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$- oder $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$-Übergang entsprechen kann. Zwischen den zwei Möglichkeiten kann entschieden werden, wenn die Zweige bis zu den ersten Gliedern numeriert werden können, weil bekanntlich der Anfangsterm jedes Teilniveaus durch $j = \Omega$ gegeben ist. In unserem Fall aber war das nicht möglich, teils wegen der Überlagerungen von den Q-Zweigen und teils wegen der kleinen Intensität der ersten Linien der Serien. Weil aber die Dublettaufspaltungen in den P- und den R-Zweigen für gleiche k-Werte übereinstimmen, und nicht

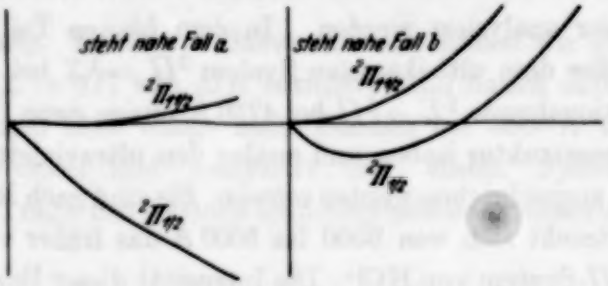


Fig. 2.

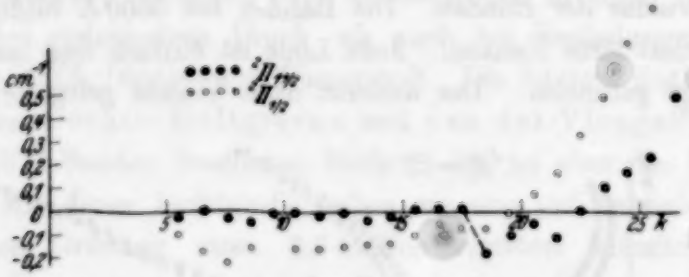


Fig. 3.

für $k + 1$ und $k - 1$, muß der $^2\Pi$-Term der obere sein; das System muß einem $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Übergang entsprechen. Dies wird weiter dadurch bestätigt, daß die Kurven für $\frac{\Delta_2 F'}{\partial + \frac{1}{2}}$ eine ziemlich ausgeprägte Abweichung von einer geraden Linie bei kleinem k-Werte zeigen (was auf eine starke l-Entkopplung hinweist), während die Kurven für $\frac{\Delta_2 F''}{\partial + \frac{1}{2}}$ noch bei den ersten k-Werten durch gerade Linien dargestellt werden können.

Durch den Verlauf der λ-Aufspaltung ist es möglich zu entscheiden, ob der $^2\Pi$-Term regulär oder verkehrt ist. Wie Jevons[1]) dargelegt hat, gibt die λ-Aufspaltung, graphisch gegen k aufgetragen, Kurven wie in Fig. 2.

[1]) W. Jevons, Report on Bandspectra of diatomic Molecules. S. 128.

Die Kurve für $^2\Pi_{1\,1/2}$ steigt nach der Formel allmählich mit wachsenden Werten für k, während diejenige für $^2\Pi_{1/2}$ erst durch ein Minimum läuft, um dann für steigende k-Werte zu wachsen.

Aus der Fig. 3 ergibt sich dann, daß der $^2\Pi_{1/2}$-Term der obere ist; d. h. der $^2\Pi$-Term ist verkehrt, $^2\Pi_i$. Die Figur zeigt weiter, daß der $^2\Pi_{1\,1/2}$ Term für $k = 19$ stark gestört ist.

§ 4. Der Anfangsterm. Durch die Analyse ist gezeigt worden, daß der Anfangszustand ein verkehrter $^2\Pi_i$-Term ist. Dieser Term steht für kleine k-Werte zwischen dem Falle a und dem Falle b. Für höhere k-Werte aber nähert sich der Term dem Falle b. Für einen Term, der zwischen dem Falle a und dem Falle b steht, gibt Mulliken[1]) die folgende Rotationstermformel an:

$$\begin{aligned} F(j) = {} & B_v\,[(j+\tfrac{1}{2})^2 - 1 \pm X] + \tfrac{1}{2}\,[o + \tfrac{1}{2}\,p + q\,(j+\tfrac{1}{2})^2] \\ & \pm X^{-1}\,[(2-Y)\,(o+\tfrac{1}{2}\,p+q) + (p+2\,q)\,(j-\tfrac{1}{2})\,(j+1\tfrac{1}{2})] \\ & + (\pm)\,\tfrac{1}{2}\,(j+\tfrac{1}{2})\,[(\pm 1 + X^{-1}\,(2-Y))\,(\tfrac{1}{2}\,p+q) \\ & + 2\,X^{-1}\cdot q\cdot (j-\tfrac{1}{2})\,(j+1\tfrac{1}{2})] + D_v\,(j+\tfrac{1}{2})^4 + F_v\,(j+\tfrac{1}{2})^6 + \cdots \end{aligned}$$

Bei der Bezeichnung $\pm$ bezieht sich $+$ auf $^2\Pi_{1\,1/2}$ und $-$ auf $^2\Pi_{1/2}$. Bei der Bezeichnung $(\pm)$ bezieht sich $(+)$ auf F_d und $(-)$ auf F_e. Die Bedeutung von X ist $[(j+\tfrac{1}{2})^2 + \alpha\,(\alpha-4)]\,\tfrac{1}{2}$, wo $\alpha = A/B_v$.

Bilden wir jetzt die Differenzen $\Delta_2 F(j) = F(j+1) - F(j-1)$, so erhalten wir:

$$\Delta_2 F(j) = 4\,B'_v\,(j+\tfrac{1}{2}) + 8\,D'_v\,(j+\tfrac{1}{2})^3 + 12\,F'_v\,(j+\tfrac{1}{2})^5 + \cdots \qquad (1)$$

Aus dieser Gleichung können wir dann in bekannter Weise die Konstanten graphisch ermitteln. Die folgenden Konstanten werden erhalten.

	B_0	D_0	J_0	r_0	ω_0
$^2\Pi_{1/2}$	6,7125	— 0,000 41	$4{,}127 \cdot 10^{-40}$	1,61 Å	1718 cm^{-1}
$^2\Pi_{1\,1/2}$	6,7375	— 0,000 41	$4{,}111 \cdot 10^{-40}$	1,61 Å	1730 cm^{-1}

Die Werte des Trägheitsmoments werden durch $J_0 = 27{,}70 \cdot 10^{-40}/B_0$ gegeben, und weiter ist $r_0 = \sqrt{J_0/\mu}$, wo μ die reduzierte Masse des Moleküls bedeutet. Die Größe μ berechnet man nach dem Ausdruck

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_0 \cdot m_1} + \frac{1}{m_0 \cdot m_2},$$

wo m_0 für die Masse der Einheit des Atomgewichts $= 1{,}650 \cdot 10^{-24}$ g steht, während m_1 und m_2 die bekannten Atomgewichte sind.

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **38**, 92, 1931.

Bei der graphischen Ermittlung der B_0- und D_0-Werte für $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{1\,1/2}$ aus der Gleichung (1) haben wir zwei gerade Linien erhalten, die für höhere k-Werte parallel laufen, während sie für kleinere k-Werte allmählich von der geraden Linie abweichen.

Für einen $^2\Pi$-Term ist nach der Formel $B_v = B^* (1 \pm B^*/A\Omega)$ zu erwarten, daß die beiden Linien parallel laufen mit einer Verschiebung $\pm B^*/A\Omega$ von dem Schwerpunkt der beiden Linien.

Bekanntlich ist ein $^2\Pi$-Term in zwei Teilniveaus aufgeteilt (c- und d-Niveaus genannt). Diese Aufspaltung (λ-Aufspaltung) läßt sich aus den Messungen ermitteln, wenn wir die Differenzen bilden:

$$R(j) - Q(j) = Q(j+1) - P(j+1) + \varepsilon$$

oder

$$\varepsilon = R(j) - Q(j) - (Q(j+1) - P(j+1)),$$

wo ε die Summe der beiden Aufspaltungen $\Delta\nu(j) + \Delta\nu(j+1)$ ist. In der Fig. 3 sind unsere Ergebnisse für die λ-Aufspaltung gezeigt. Für kleinere k-Werte ist der Verlauf der beiden Kurven von ganz gewöhnlicher Art, während bei höheren k-Werten starke Abweichungen erscheinen. Die Störung tritt für $^2\Pi_{1\,1/2}$ bei $k = 19$ ein, und muß dem c-Niveau, dem Ursprung der Q-Zweige zugeschrieben werden. Die Kurven für die $\Delta_2 F'$-Differenzen, die zu den d-Niveaus gehören, zeigen nämlich einen regelmäßigen Verlauf. Jedoch ist überhaupt die gemessene Aufspaltung so klein ($0{,}1 - 0{,}2\ \mathrm{cm}^{-1}$), daß sich keine sicheren Bestimmungen ausführen lassen.

Für die Berechnung der Dublettaufspaltung des $^2\Pi$-Terms können wir nach E. Hill und J. H. v. Vleck[1]) die folgende Formel benutzen.

$$F(j) = B\left[(j+\tfrac{1}{2})^2 - \Omega^2 \pm \tfrac{1}{2}\left(4(j+\tfrac{1}{2})^2 + \alpha(\alpha-4)^2\right)^{1/2}\right].$$

Die Größe α steht für das Verhältnis A/B_v, wo A die Spinaufspaltungskonstante ist. In der Formel ist $+$ für den oberen Term und $-$ für den unteren Term zu wählen. Weil jetzt $j = k + S$ ist, haben wir:

$$F_{1/2}(k) = B\left[k^2 - 1 + \tfrac{1}{2}\left(4k^2 + \alpha(\alpha-4)\right)^{1/2}\right]$$

$$F_{1\,1/2}(k) = B\left[(k+1)^2 - 1 - \tfrac{1}{2}\left(4(k+1)^2 + \alpha(\alpha-4)\right)^{1/2}\right].$$

Durch eine Reihenentwicklung und durch Weglassen der höheren Glieder erhalten wir eine Gleichung, die die gesuchte Aufspaltung $\Delta F = F_{1/2}(k) - F_{1\,1/2}(k)$ (der Term ist verkehrt) mit guter Annäherung wiedergibt.

Für unseren Fall finden wir $\alpha = -12{,}15$ und mit $B_v = 6{,}725$ aus dem Mittelwert zwischen $B_{1/2}$ und $B_{1\,1/2}$ berechnet, erhalten wir die Kopplungskonstante $A = 81{,}6\ \mathrm{cm}^{-1}$. Durch Extrapolation in dem Fortrat-

[1]) E. Hill u. J. H. v. Vleck, Phys. Rev. **32**, 262, 1928.

diagramm erhalten wir für den Abstand der Nullinien 79 cm^{-1}, was mit dem Werte 81,6 cm^{-1} übereinstimmen muß. Die mit $A = 81{,}6\ cm^{-1}$ berechnete Kurve der Aufspaltung fällt mit den experimentell gefundenen Werten gut zusammen.

Der $^2\Pi$-Term zeigt eine Art von Prädissoziation, die früher bei einem $^2\Pi^{**} \rightarrow {}^2\Sigma$-System von MgH gefunden ist (Pearse[1]), R. de L. Kronig (l. c.). Wie aus dem Fortratdiagramm hervorgeht (Fig. 1) brechen die R- und P-Zweige bei $k = 29$ und $k = 27$ scharf ab, während die Q-Zweige bis zu $k = 31$ verfolgt werden können. Dies bedeutet, daß das d-Unterniveau des $^2\Pi$-Terms bei $k = 28$ abbricht, während das c-Unterniveau noch weiter läuft. Wie bei MgH läßt sich dies Abbrechen durch die Störung von einem $^2\Sigma$-Term erklären.

Eine partielle Störung dieser Art kommt dadurch zustande, daß die abwechselnd (+)- und (—)-Niveaus des $^2\Sigma$-Terms bei $k = 28$ mit demselben Term des d-Unterniveaus des $^2\Pi$-Zustandes mit gleichem Vorzeichen übereinstimmen. Vielleicht kommt die Störung in dem c-Unterniveau bei $k = 19$ durch denselben $^2\Sigma$-Term zustande.

§ 5. Der Endzustand. Der Endzustand des Systems ist ein $^2\Sigma$-Niveau. Weil wir keinen der Satelliten der Bande gefunden haben, können wir die Dublettaufspaltung dieses $^2\Sigma$-Niveaus nicht direkt bestimmen. Aus den Termdifferenzen aber läßt sich diese Aufspaltung indirekt entnehmen.

$$^{1/2}\Delta^{1\,1}{}_2\,(\nu)\,(k) = F_{1/2}\,(k) - F_{1\,1/2}\,(k).$$

Weil jetzt die Aufspaltung des $^2\Sigma$-Terms durch $\Delta\nu = \nu\,(k + \frac{1}{2})$ gegeben ist, erhalten wir aus der Differenz der beiden Termdifferenzen eine Konstante $K = 2\,\nu$. Aus unseren Messungen wird $\Delta\nu = 0{,}05\,(k + \frac{1}{2})$ erhalten. E. Hulthén[2]) hat einen Zusammenhang zwischen den Aufspaltungen $\Delta\nu\,(\Pi)$ und $\Delta\nu\,(\Sigma)$ gezeigt. Es ist $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1\,1/2}/\Delta\,\Sigma = M/\mu$, wo M/μ das Verhältnis zwischen der reduzierten Masse des Moleküls und der des Elektrons ist. M/μ wird nach Hulthén 1860, während wir für unserem Falle 1560 finden. Doch ist diese letztere Angabe, wegen der Kleinheit der Aufspaltung nicht für so genau zu halten.

Für einen $^2\Sigma$-Term nach Fall b hat man die folgende Termgleichung:

$$F\,(k) = B_v\,k\,(k+1) + \tfrac{1}{2}\gamma\,(j\,(j+1) - k\,(k+1) - S\,(S+1)) + D_v\,k^2\,(k+1)^2 + F_v\,k^3\,(k+1)^3 + \cdots$$

Die Dublettaufspaltung ist durch das Glied $\frac{1}{2}\gamma\,(\cdots)$ gegeben.

---

[1]) R. W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 442, 1929. — [2]) E. Hulthén, ZS. f. Phys. **45**, 331, 1927.

Durch Einsetzen der Werte von j in die Termgleichung, und unter Bildung der Termdifferenz $F_{-1/2} - F_{+1/2}$, finden wir $\Delta\nu = \gamma(k + \frac{1}{2})$. Aus unseren Messungen werden die folgenden Konstanten erhalten.

	B_0	D_0	F_0	r_0	ω_0
$^2\Sigma$	6,566	— 0,000 47	$4{,}219 \cdot 10^{-40}$	1,63 Å	1570 cm^{-1}

ω_0 ist nach der bekannten Relation $D_0 = 4\,B_0^3/\omega_0^2$ bestimmt worden.

§ 6. Einordnung der zwei Niveaus in das Niveauschema. Die ionisierten Hydride der Elemente in Gruppe 3 des periodischen Systems sollen bekanntlich große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Hydriden der Elemente in Gruppe 2 zeigen, weil sie ja dieselbe Anzahl äußerer Elektronen haben. Es wäre folglich zu erwarten, daß das ionisierte Aluminiumhydrid AlH^+ dieselbe Anordnung der Terme zeigte, wie das Magnesiumhydrid MgH. In Fig. 4 haben wir das Niveauschema von MgH so aufgezeichnet, wie es R. S. Mulliken[1]) und R. de L. Kronig (l. c.) angeben. Der untere $^2\Sigma$-Term ist der Normalzustand und dissoziiert in das normale Mg-Atom ^1S. Die zwei höheren $^2\Pi$-Terme gehen je zu einem der zwei entsprechenden ^3P-Zustände. Der störende $^2\Sigma$-Term ist repulsiv und soll zu dem niedrigsten ^3P-Zustand gehen.

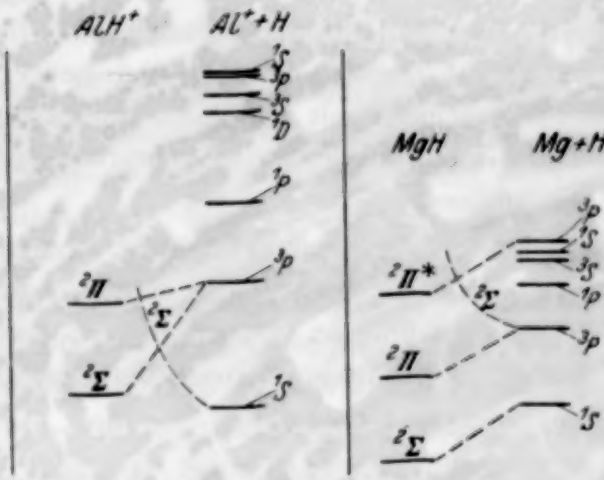


Fig. 4.

Wir haben jetzt versucht uns die Verhältnisse ganz analog für AlH^+ vorzustellen. Es scheint aber als ob, dank dem weit größeren Abstand der Terme in dem Al-Atom, eine Umordnung der Niveaus im AlH^+ gegenüber denjenigen in MgH vorgegangen ist. Die einzigste Anordnung der Terme ist, wenn wir die hier gegebene Deutung der Prädissoziation für reell halten, in Figur 4 gegeben. Das einzige $^2\Sigma$-Niveau, das sich aus $Al — {}^1S$ und $H — {}^2S$ bilden läßt, muß der repulsive und störende Term sein. Die stabilen $^2\Pi$- und $^2\Sigma$-Niveaus müssen aus dem niedrigsten ^3P-Zustand des Al-Atoms herrühren.

[1]) R. S. Mulliken, Rev. mod. Phys. 4. 8, 1932.

Tabelle der Termdifferenzen.

$k-\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{\frac{1}{2}}{}^1/_2$	$^2\Pi_{\frac{1}{2}}{}^1/_2$	$^2\Sigma_{+\frac{1}{2}}{}^1/_2$	$^2\Sigma_{-\frac{1}{2}}{}^1/_2$
5	151,85	142,23	143,46	143,75
6	178,00	169,55	169,70	169,76
7	203,94	196,78	195,49	195,37
8	229,67	223,58	220,98	220,87
9	255,26	249,84	246,37	246,23
10	280,96	276,50	271,51	271,42
11	306,36	302,52	296,39	296,30
12	331,55	328,24	321,10	320,95
13	356,65	353,67	345,42	345,29
14	381,42	378,85	369,44	369,36
15	405,75	403,55	393,16	393,10
16	429,82	428,08	416,32	416,50
17	453,88	452,28	439,29	439,45
18	477,87	476,10	461,98	462,18
19	501,04	499,57	484,53	484,41
20	525,06	522,59	506,20	506,18
21	546,50	545,26	527,24	527,31
22	568,45	567,29	548,20	548,20
23	590,44	589,17	568,61	568,38
24	611,82	610,51	588,21	588,08
25	632,61	631,44	607,13	607,00
26	652,74		635,45	625,34

Aus dem ^3P-Zustand des Al-Atoms kann sich außer den $^2\Pi$- und $^2\Sigma$-Niveaus ein $^4\Pi$- und ein $^4\Sigma$-Niveau bilden, die wir aber hier außer acht lassen.

In neuester Zeit haben wir drei neue Banden gefunden, die aber noch nicht analysiert worden sind. Die Banden liegen bei 2700, 3380 und 4980 Å. Eine Untersuchung dieser Banden wird vielleicht nähere Auskunft über die Anordnung der Terme geben.

Die Analyse dieser Banden soll in einer folgenden Arbeit ausgeführt werden.

§ 7. Das Spektrum von AlCl. Zwischen 2550 und 2900 Å liegt ein mächtiges Bandenspektrum, das dem Molekül AlCl zugehört. Außer aus der dichten Rotationsstruktur, wird dies aus dem Isotopieeffekt wahrscheinlich gemacht. Wir haben kurz versucht, das Spektrum in ein System einzuordnen. Es scheint aber, als ob es aus mehreren Systemen besteht, so daß wir die Einordnung noch nicht fertiggebracht haben. Bei 2610 Å findet sich eine ganz eigentümliche Anhäufung von Linien, die aller Wahrscheinlichkeit nach einem mehratomigen Molekül zugeschrieben werden muß. Erst in zweiter Ordnung des

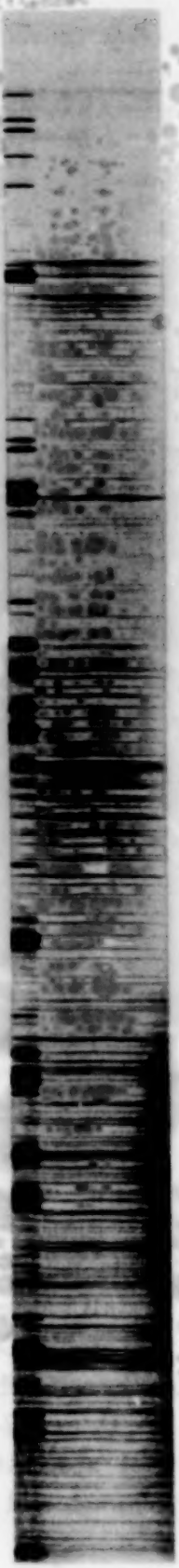


Fig. 5.

Tabelle der Bandenlinien.

$^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.

$k-\frac{1}{2}$	*P*-Zweig		*Q*-Zweig		*R*-Zweig	
	λ Å	γ cm^{-1}	λ Å	γ cm^{-1}	λ Å	γ cm^{-1}
1			3602,370*	27 751,61		
2			02,826*	48,10		
3			03,131*	45,64		
4			03,402*	43,67	3595,108	27 807,67
5	3611,940	27 678,09	03,584*	42,27	93,474	20,32
6	13,790	63,93	03,647*	41,78	91,777	33,47
7	15,536	58,56	—	—	89,987	47,34
8	17,166	38,10	03,475	43,10	88,139	61,68
9	18,690	26,47	03,263	44,74	86,213	76,31
10	20,133	15,45	02,966	47,02	84,245	91,95
11	21,475	05,23	02,599	49,85	82,216	27 907,74
12	22,730	27 595,65	02,162	53,22	80,145	23,89
13	23,894	86,79	01,651	57,16	78,022	40,46
14	24,970	78,60	01,073	61,61	75,846	57,46
15	25,957	71,10	00,418	66,66	73,648	74,70
16	26,853	64,30	3599,704	72,17	71,388	92,36
17	27,651	58,22	98,909	78,30	69,074	28 010,50
18	28,350	52,91	97,045	84,97	66,718	29,05
19	28,954	48,36	97,111	92,19	64,316	47,89
20	29,448	44,62	96,068	27 800,25	61,867	67,17
21	29,826	41,74	94,947	08,92	59,357	86,97
22	30,070	39,86	93,741	18,25	56,801	28 107,15
23	30,213	38,77	92,430	28,33	54,172	27,94
24	30,213	38,77	91,013	39,38	51,478	49,28
25	30,070	39,86	89,484	51,24	48,702	71,30
26	29,750	42,28	87,824	64,12	45,839	94,11
27	29,266	45,96	86,016	78,17	42,888	28 217,68
28			84,059	93,40	39,829	41,96
29			81,923	27 910,03	36,645	67,42
30			79,616	28,02		
31			77,076	47,85		

*) Unsicher.

großen Gitters (0,95 Å/mm), und nur unter Verwendung stärkster Vergrößerung des Komparators, läßt sich die Linienstruktur der Bande feststellen. In diesem Gebiet zeigen einige Bandenköpfe bei stärkster Belastung des Entladungsrohres ausgeprägte Selbstumkehr. Dies muß vielleicht dahin gedeutet werden, daß der Endzustand des Systems der Grundzustand des AlCl-Moleküls ist. Eine Rotationsanalyse der AlCl-Banden war wegen der großen Dichte der Linien auch in dritter Ordnung des großen Gitters nicht möglich, doch scheint es, als ob die Banden aus nur einfachen *P*-, *Q*- und *R*-Zweigen beständen. Bei 5500 Å finden sich zwei neue nach Rot abschattierte Banden des AlCl-Moleküls. Diese Banden sind aber schwach und von einem starken Kontinuum überlagert.

Tabelle der Bandenlinien.

$^2\Pi_{1\,1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.

$k-\frac{1}{2}$	*P*-Zweig		*Q*-Zweig		*R*-Zweig	
	λ Å	γ cm^{-1}	λ Å	γ cm^{-1}	λ Å	γ cm^{-1}
1			3611,940	27 678,09		
2			10,993	83,05		
3			10,670	87,82		
4			10,107	92,14		
5	3618,613	27 627,05	09,560	96,34	3598,831	27 778,90
6	3619,803	17,97	09,020	27 700,48	96,621	95,97
7	20,963	06,12	08,483	04,60	94,411	27 813,06
8	22,097	00,48	07,927	08,87	92,204	30,15
9	23,199	27 592,08	07,357	13,25	89,987	47,34
10	24,289	83,78	06,759	17,84	87,744	64,74
11	25,334	75,83	06,127	22,71	85,497	82,21
12	26,318	68,35	05,462	27,81	83,223	99,90
13	27,271	61,11	04,766	33,18	80,931	27 917,76
14	28,144	54,48	04,013	38,96	78,605	35,90
15	28,954	48,32	03,203	45,20	76,251	54,07
16	29,690	42,74	02,370	51,61	73,950	72,56
17	30,347	37,75	01,450	58,70	71,480	91,63
18	30,939	33,27	00,478	66,20	68,993	28 011,14
19	31,414	29,66	3599,435	74,24	66,502	30,70
20	31,817	26,61	98,318	82,87	63,964	50,70
21	32,095	24,50	97,111	92,20	61,382	71,04
22	32,237	23,43	95,837	27 802,03	58,735	91,88
23	32,320	22,80	94,463	12,66	56,031	28 113,24
24	32,258	23,27	92,989	24,07	53,269	35,09
25	32,025	25,03	91,397	36,41	50,424	57,64
26	31,639	27,96	89,685	49,68	47,518	80,70
27	31,095	32,09	87,824	64,12	44,471	28 205,05
28			85,840	79,54	41,356	29,83
29			83,667	96,45	38,124	55,56
30			81,313	27 914,78		
31			78,723	34,98		

Es wird demnächst versucht werden, das Spektrum des AlCl-Moleküls in ein System zu bringen.

Ich möchte in erster Linie „Statens Forskningsfond, Oslo", und Herrn Prof. Dr. J. Holtsmark, Trondheim, meinen herzlichen Dank aussprechen. Weiter möchte ich dem Direktor des hiesigen Instituts Herrn Prof. Dr. E. Hulthén für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die liebenswürdige Hilfe während der Arbeit herzlichst danken.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, 10. März 1934.

Elektronenbeugungsversuche am „Kreuzgitterpulver".

Von **A. Steinheil** in Danzig-Langfuhr.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1934.)

Schnelle Elektronen werden an einem „Kreuzgitterpulver", einem regellosen Haufwerk kleiner Kriställchen gebeugt, die als Einkristalle vorwiegend Kreuzgitterspektren liefern. Man findet eine Überlagerung von Kreuz- und Raumgitterinterferenzen, was auch für die Deutung entsprechender Versuche mit Protonen wichtig ist.

1. Fragestellung. Kikuchi hat gezeigt, daß ein Elektronenstrahl beim Durchgang durch ein sehr dünnes Glimmerblättchen scheinbar nicht am Raumgitter, sondern an dem parallel zur Spaltfläche liegenden Kreuzgitter gebeugt wird[1]). W. L. Bragg und Kirchner konnten das damit begründen, daß die geringe Anzahl von Gitterabständen senkrecht zur Folienebene eine so große spektrale Unschärfe und ein so ausgedehntes Hauptmaximum bedingt, daß darin viele Interferenzen der beiden anderen Punktreihen, des „Kreuzgitters", Platz haben[2]). Die Winkelbreite dieses Hauptmaximums ergibt sich aus der Laueschen kinematischen Theorie zu $2\Theta = 2\sqrt{2\lambda/D}$, wo D die Dicke des Kristallblättchens ist. Für ein quadratisches Kreuzgitter der Konstante d haben dann, wie man leicht sieht, $d/\sqrt{\lambda D}$ Ordnungen innerhalb des Hauptmaximums Platz. Das scheint jedoch höchstens für allerdünnste Schichten zu stimmen. Schon bei Dicken von 10^{-6} cm wird ein so großer Teil des Elektronenstrahls gebeugt, daß die Voraussetzungen für eine wellenkinematische Behandlung nicht mehr erfüllt sind. Die tatsächliche Winkelbreite ist dann viel größer als berechnet, die „Kreuzgitterbeugung" ist gegenüber der „Raumgitterbeugung" sehr bevorzugt[3]).

Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse bei Protonen. v. Meibom und Rupp erhielten bei der Durchstrahlung eines sehr dünnen Glimmerblättchens mit Protonen von 100 kV ($\lambda = 9{,}0 \cdot 10^{-12}$ cm) Debye-Ringe, die sie als Raumgitterinterferenzen an den etwas gegeneinander geneigten „Gitterblöcken" deuteten[4]). Schon nach der wellenkinematischen Formel sollten hier aber deutliche Kreuzgitterspektren auftreten, und erst recht,

---

[1]) S. Kikuchi, Jap. Journ. Phys. **5**, 83, 1928. — [2]) W. L. Bragg u. F. Kirchner, Nature **127**, 738, 1931; F. Kirchner, Ann. d. Phys. **13**, 48, 1932; vgl. auch H. Raether, ZS. f. Phys. **78**, 527, 1932. — [3]) Die Erklärung aus mechanischen oder thermischen Gitterstörungen, wie sie z. B. E. Rupp, ZS. f. Phys. **58**, 766, 1929, versucht, ist nach unseren Erfahrungen weniger wahrscheinlich. — [4]) R. v. Meibom u. E. Rupp, Ann. d. Phys. **17**, 221, 1933.

wenn man bedenkt, daß das sogar bei Elektronen unter denselben Bedingungen der Fall ist, wo die Zahl der Ordnungen innerhalb des Hauptmaximums der dritten Gitterachse etwa $\sqrt[4]{1846} = 6{,}5$ mal kleiner sein müßte als bei den 1846mal schwereren Protonen. Auch bei der Beugung von Protonen an Metallpulvern scheinen nicht nur Kreuzgitter-, sondern auch Raumgitterspektren aufzutreten[1]).

Dieses Verhalten der Protonen ist noch ganz ungeklärt. Da die Versuche mit Elektronen an Einkristallen, mit Protonen aber an Vielkristallen ausgeführt wurden (auch ein Glimmerblättchen ist bei den außerordentlich kleinen Beugungswinkeln der Protonen von wenigen Minuten wohl als vielkristallin zu betrachten), ist es denkbar, daß z. B. die vielen Oberflächen des Kristallpulvers einen nach der Einkristallbeugung nicht zu erwartenden Einfluß ausüben. Zur Klärung könnte also der der Protonenbeugung entsprechende Versuch mit Elektronen beitragen, die Elektronenbeugung an einem „Kreuzgitterpulver", einem regellosen Haufwerk kleiner Kriställchen, die bei der Untersuchung als Einkristalle Kreuzgitterspektren liefern. v. Laue hat eine Theorie hierfür gegeben[2]), doch fehlt noch eine Prüfung unter einfachen Verhältnissen[3]). Der geeignete Stoff dazu scheint Glimmer zu sein, weil bei ihm am meisten über Kreuzgitterbeugung bekannt ist.

Fig. 1. Beugung von 60 kV-Elektronen an einem fächerförmig aufgespaltenen Glimmerblatt.

2. Berechnung des Beugungsbildes eines Kreuzgitterpulvers. Neigt man ein Glimmerblättchen um eine in seiner Ebene liegende Achse, so wandern die Beugungspunkte wie bei einem gewöhnlichen Kreuzgitter von dem zu dieser Achse parallelen Durchmesser des Beugungsbildes weg nach außen. Da schnelle Elektronen höchstens um wenige Grad gebeugt werden, bleibt das Beugungsbild noch bis zu großen Neigungswinkeln annähernd symmetrisch zu diesem Durchmesser und kann dadurch beschrieben werden,

[1]) R. Sugiura, Sci. Pap. Inst. phys.-chem. Res. Tokyo **16**, 29, 1931; M. v. Laue, Naturwissensch. **19**, 1044, 1931. — [2]) M. v. Laue, ZS. f. Krist. **82**, 127, 1932. — [3]) Bei Elektronenbeugung an feinkristallinen Kohlenstoffen könnte man Kreuzgitterinterferenzen erwarten. F. Trendelenburg, ZS. f. techn. Phys. **14**, 489, 1933, findet nur dem Raumgitter zugehörige Debye-Ringe.

daß nur die Projektion des Kreuzgitters auf eine zum Strahl senkrechte Ebene als wirksam gedacht wird. Die Fig. 1 und 2 veranschaulichen das gleichzeitig für verschiedene Neigungswinkel. Der Rand eines dünnen Glimmerblättchens ist beim Spalten in etwa zehn in sich nahezu ebene Schichten aufgeblättert oder zerbrochen. An jeder dieser Schichten entwirft der 0,13 mm dicke Elektronenstrahl ein besonderes Beugungsbild, das ersichtlich durch die übrigen Schichten nicht sehr gestört wird. Die

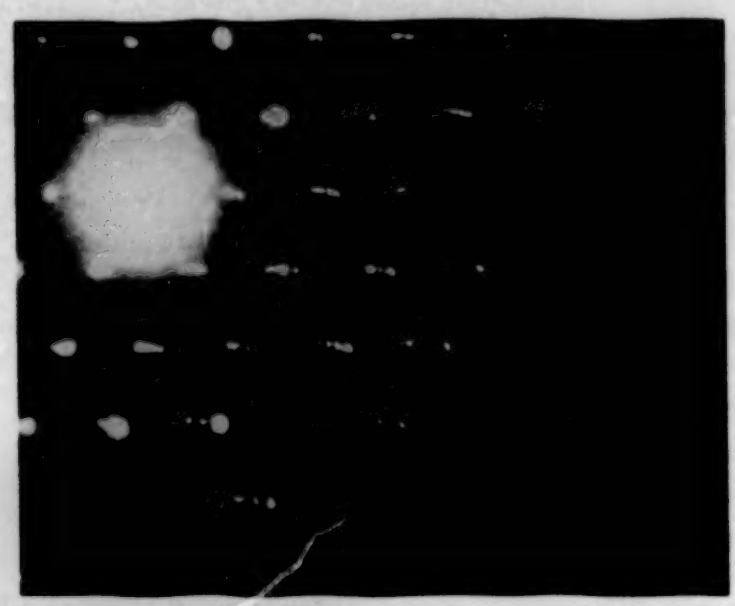


Fig. 2. Teil der Fig. 1, 3fach linear vergrößert.

Interferenzen sind in bis zu zehn Einzelpunkte aufgespalten und aus der Länge dieser Punktbänder folgt, daß Neigungen bis zu 30° vorkommen. (Man beachte, daß die Punkte viel schärfer sind, als der Ausdehnung des Primärstrahls entsprechen würde.)

Wir fassen jetzt nur die sechs innersten Beugungspunkte ins Auge, die bei senkrechtem Strahldurchgang auf einem Kreis r_0 liegen. Bei wachsender Neigung der Folie wird daraus eine immer flachere Ellipse, deren kleine Halbachse stets gleich r_0 bleibt (man verfolge das an den Punktbändern der Fig. 1 und 2). Innerhalb des Kreises r_0 kann kein Beugungspunkt auftreten. Bei einem Haufwerk beliebig liegender Kristalle muß statt der sechs Beugungspunkte ein ringförmiges Beugungsbild entstehen, das sprunghaft bei r_0 beginnt, um sich dann mit starkem Intensitätsabfall nach außen zu verlieren. v. Laue hat die Integration über die verschiedenen

Kristallstellungen durchgeführt und den Intensitätsabfall für das „durchsichtige" Kreuzgitterpulver zu

$$J = \frac{C}{\sin \chi/2 \cdot \sqrt{\sin^2 \chi/2 - \sin^2 \chi_0/2}}$$

berechnet, was für Elektronen wegen des kleinen Beugungswinkels durch $\frac{C'}{r \cdot \sqrt{r^2 - r_0^2}}$ ersetzt werden kann. Die bei $\sqrt{1}$ beginnende Kurve der Fig. 3 veranschaulicht diese Funktion. Die Figur zeigt ferner das Beugungsbild, das aus der Überlagerung der auf den fünf innersten Ringen gelegenen Punkte entsteht ($r_0 = \sqrt{1}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \sqrt{9}$), für ein Kreuzgitter, das sich wie bei Glimmer aus lauter gleichseitigen Dreiecken zusammensetzt. Die Ordinaten sind dabei für jeden Ring mit dem ihm zugehörigen $1/r_0^2$ multipliziert, da sich die Elektronen mit wachsendem Beugungswinkel auf größere Flächen verteilen. Die Intensität des vierten Ringes ist außerdem verdoppelt, da ihm nicht sechs, sondern zwölf Beugungspunkte des Kreuzgitters entsprechen. Die Kurven sind alle vom selben Wert $r/r_0 = 1{,}03$ an gezeichnet, um die Stärke der Linien anzudeuten, denn die Unendlichkeitsstelle bei r_0 rührt von Vereinfachungen bei der Rechnung her (vgl. den folgenden Abschnitt und die Diskussion der Intensitätsformel bei v. Laue).

Fig. 3. Beugungsbild eines Pulvers von Kreuzgittern, die sich aus lauter gleichseitigen Dreiecken zusammensetzen.

3. Elektronenaufnahmen an Glimmerpulver. Um trotz des geringen Elektronenstrahlquerschnitts (0,001 mm² am Kristallpulver) gleichmäßige Beugungsringe zu erhalten, wurde Muskovit mit einem Messer geschabt und durch Seidenstoff auf einen Träger aus feinem Silbernetz gesiebt, das in äußerst verdünnte Celluloidlösung als Klebemittel getaucht war. Dieses Netz wurde während der einige Minuten dauernden Aufnahme fortwährend in seiner Ebene hin und her geschwenkt und gleichzeitig langsam gehoben oder gesenkt, so daß nacheinander sehr viele Kriställchen vom Elektronenstrahl getroffen wurden. Ein Federungskörper erlaubte die Bewegung des Präparatträgers von außen.

Die so erhaltenen Beugungsringe sind ganz gleichmäßig geschwärzt, haben aber einen starken Schwärzungsuntergrund, denn die unregelmäßige

Schichtung des Pulverpräparates bedingt häufige Mehrfachstreuung (Fig. 4 und 5). Da die Photometerkurve sehr sorgfältig in Schritten von 0,05 mm punktweise aufgenommen und in sehr großem Maßstab dargestellt wurde, ließ sie sich genügend genau unter Abzug des Untergrundes umzeichnen (Fig. 5 unten, doppelter Ordinatenmaßstab).

Fig. 4. Beugung von 75 kV-Elektronen an Glimmerpulver.

Der Vergleich dieser umgezeichneten Photometerkurve mit Fig. 3 zeigt zunächst, daß die Lage der Hauptlinien übereinstimmt. Ein sprunghafter Anstieg der Intensität an der Innenseite der Ringe ist wegen der endlichen Ausdehnung der Kristallite nicht zu erwarten. Zudem ist der Primärstrahl nicht ideal, sondern hat nach den geometrischen Verhältnissen die in Fig. 5, Mitte unten, gezeichnete Intensitätsverteilung (Blende bei der Kathode 0,18 mm Durchmesser, vor dem Präparat 0,03 mm Durchmesser, Abstand der Blenden 7 cm, Entfernung der Platte vom Präparat 30 cm). Die Photometrierung ergibt meist einen schärferen Brennfleck, da selten beide Blenden völlig vom Strahl ausgefüllt sind. Durch eine einfache Federeinrichtung an der Kathode läßt sich der Brennfleck mittels eines hochspannungsisolierten Schraubenziehers während des Betriebes einstellen.

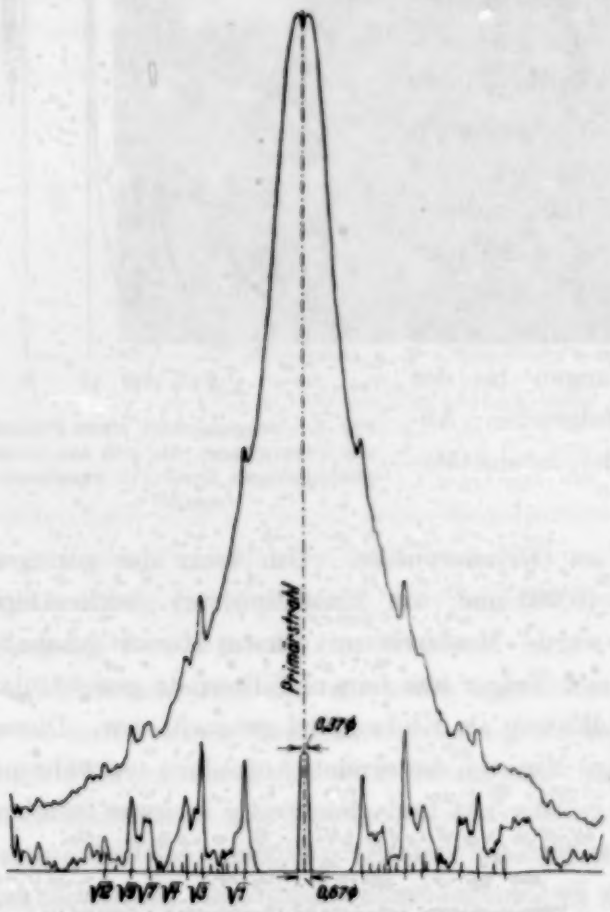


Fig. 5. Photometerkurve der Fig. 4, 4,5fach linear verkleinert.

Sehr deutlich unterscheiden sich aber die gemessenen und berechneten Stärkeverhältnisse der Ringe. Auch treten zusätzliche schwache Ringe auf, die ihrer Lage nach durch kurze Striche über der Abszissenachse der Fig. 5

gekennzeichnet sind. (Die langen Striche entsprechen den Mittelwerten für die Hauptlinien, die nach der Rechnung an den unterhalb der Abszissenachse bezeichneten Stellen liegen sollten.) Die schwachen Ringe sind auf der Photometerkurve nur teilweise zu erkennen, müssen aber nach der Auswertung von zehn von vier verschiedenen Präparaten stammenden Aufnahmen, von denen vier auch photometriert wurden, als gesichert betrachtet werden. Verschiedene Vermutungen über ihre Herkunft, wie Blendeneinflüsse, bevorzugte Kristallorientierung oder Fremdstoffe, erwiesen sich als nicht stichhaltig. Es blieb schließlich nur noch die Möglichkeit, daß sich eine Raumgitterbeugung von Glimmer überlagert. Um das zu entscheiden, muß erst das Raumgitter-Pulverdiagramm von Glimmer bestimmt werden.

4. Beugung von Röntgenstrahlen an Glimmerpulver. Es ist wahrscheinlich, daß Röntgenstrahlen vorwiegend am Raumgitter der Glimmerkriställchen gebeugt werden. Denn wegen ihrer größeren Wellenlänge sind für das Entstehen der Kreuzgitterbeugung nach Bragg und Kirchner viel dünnere Kristallblättchen Vorbedingung, die kaum in genügender Anzahl im Glimmerpulver vorhanden sein dürften. (Daß der Strukturfaktor für Röntgenstrahlen wegen der Streuung an der Elektronenhülle nicht ganz derselbe ist wie für Elektronenstrahlen, ist für unsere mehr qualitativen Betrachtungen kaum von Bedeutung.)

Zur Herstellung des Präparates wurde fein geschabter und gesiebter Muskovit[1]) mit Hilfe von Amylacetat, das eine Spur Celluloid gelöst enthielt, in Form eines Zylinderchens von 0,4 mm Durchmesser auf eine Seidenfaser geklebt. Fig. 6 zeigt eine Photometerkurve. (Zur Auswertung der Intensitäten wurde noch eine schwächer belichtete Aufnahme photometriert, bei der sicher alle Linien im linearen Bereich der Schwärzungskurve lagen.) Die starken Abweichungen von der berechneten Kreuzgitterbeugung der Fig. 3 lassen sich zwanglos nur durch die Annahme erklären, daß Röntgenstrahlen vorwiegend, wenn nicht ausschließlich am Raumgitter von Glimmer gebeugt werden[2]).

5. Deutung der Elektroneninterferenzen an Glimmerpulver. Die Lagen der Elektronenbeugungsringe sind nach entsprechender Umrechnung

---

[1]) Muskovit, $KH_2Al_3(SiO_4)_3$ kristallisiert monoklin, Raumgruppe C_{2h}^6. Nach Ch. Mauguin (C. R. **186**, 879, 1928) ist $a = 5{,}17$, $b = 8{,}94$, $c = 20{,}12$ Å, $\beta = 98{,}6°$. Nach S. Kikuchi ist $a = 5{,}17$, $b = 8{,}96$, $c = 20{,}05$ Å, $\beta = 84° 10'$ (Jap. Journ. Phys. **5**, 83, 1928). — [2]) Eine kreuzgitterähnliche Beugung von Röntgenstrahlen an stark aufgespaltenen oder gedrehten Kristallen beschreibt W. Linnik, ZS. f. Phys. **55**, 502, 1929 und **57**, 667, 1929.

unterhalb der Photometerkurve der Fig. 6 zum Vergleich als lange und kurze Striche eingetragen. Die schwachen Linien, die sich nicht in das Kreuzgitterspektrum einordnen ließen, decken sich innerhalb der Fehler-

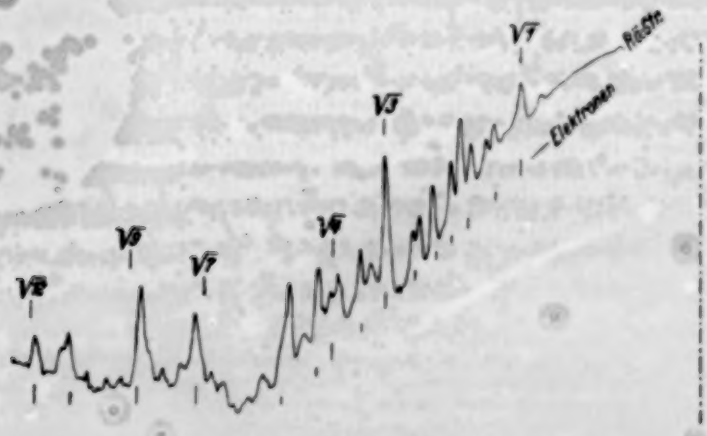


Fig. 6. Röntgenaufnahme von Glimmerpulver (Kupfer K_α; K_β mit 0,01 mm Nickelfolie weggefiltert; Belichtung 5 Std. mit 40 mA).

grenzen mit stärkeren Röntgenlinien. Damit ist das ganze Beugungsbild grundsätzlich als Überlagerung von Raum- und Kreuzgitterinterferenzen gedeutet.

Wir vergleichen noch die Intensitätsverhältnisse für die Fig. 3, 5 und 6. [Ist J_1 der Lichtstrom durch die Linie, J_2 der Lichtstrom durch den Untergrund an dieser Stelle, so ist die Intensität der Linie log (J_2/J_1). Die Schwärzungskurve für Elektronen ergab in dem verwendeten Bereich noch sehr nahezu eine Gerade.] Die folgende Zusammenstellung zeigt, daß die Elektronenaufnahmen etwa die Mitte zwischen der berechneten Kreuzgitterbeugung und den Röntgenaufnahmen halten.

Art des Gitters r_0 =	Relative Stärke der Hauptlinien		
	$\sqrt{1}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$
Kreuzgitter (Stärke = Punktzahl : r_0^2) [1] . . .	100	33	25
Glimmer im Elektronenstrahl	100	87	25
Glimmer im Röntgenstrahl (Raumgitter) . . .	100	150	25

Das Beugungsbild läßt sich demnach folgendermaßen deuten: An zahlreichen sehr dünnen Glimmerblättchen findet normale Kreuzgitterbeugung statt. In nicht sehr verschiedener Stärke überlagern sich jedoch noch Raumgitterinterferenzen, die von Kriställchen anderer Größe, Form und

[1]) Über den Einfluß der Form des Gitterelements auf die Intensität vgl. v. Laue, § 5.

Lage oder von anderen Begrenzungsflächen herrühren[1]). Die Intensitätsverteilung ist deshalb nicht ohne weiteres für beide Beugungsarten getrennt zu beurteilen.

Auch bei einkristallinen Glimmerblättchen kann man Raumgitterbeugung erhalten, nämlich bei Dicken, die nahe der Durchlässigkeitsgrenze für schnelle Elektronen liegen. Es ist also nicht verwunderlich, daß auch bei Glimmerpulver Raumgitterinterferenzen auftreten. Man könnte nach der Beschaffenheit des Pulvers vielleicht sogar erwarten, daß die Raumgitterbeugung weit überwiegt. Daß das nicht der Fall ist, interessiert besonders im Hinblick auf die in der Einleitung angeschnittenen Fragen der Protonenbeugung.

Zusammenfassung.

1. Das Beugungsbild eines aus lauter kleinen, ungeordneten Kreuzgittern bestehenden Kristallpulvers wird an Hand einer Rechnung v. Laues für das Beispiel des Glimmers bestimmt.

2. Glimmerpulver, das auf einem feinen Netz dauernd durch den Elektronenstrahl (60 bis 75 kV) bewegt wird, ergibt einwandfreie Beugungsringe. Die Lagen der Hauptlinien stimmen gut mit dem berechneten Kreuzgitterspektrum überein, die Intensitäten jedoch und verschiedene schwache Linien lassen sich nicht damit in Einklang bringen.

3. Röntgenaufnahmen von Glimmerpulver ergeben, daß hierbei mindestens überwiegend das Raumgitter der Kristalle wirksam ist.

4. Mit Hilfe des damit bekannten Raumgitterbeugungsbildes lassen sich die Abweichungen der Elektronenaufnahmen vom reinen Kreuzgitterspektrum dahin deuten, daß zu nicht sehr verschiedenen Teilen sowohl Raumgitter- als auch Kreuzgitterbeugung stattfindet. Das ist von Bedeutung für das noch ungeklärte bevorzugte Auftreten der Raumgitterinterferenzen von Protonen an Kristallpulvern, das in der Einleitung besprochen wird.

Herrn Prof. Dr. W. Kossel danke ich bestens für die Durchsicht des Manuskripts, Herrn Dipl.-Ing. G. Borrmann für die Anfertigung der Röntgenaufnahmen.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, 14. März 1934.

[1]) Die mikroskopische Betrachtung läßt neben meist stark gestörten Blättchen viele unregelmäßig geformte Kriställchen erkennen.

Raman-Effekt und Benzolproblem.

Von **J. Weiler** in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. März 1934.)

Unter den verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Molekülstruktur hat der Raman-Effekt in den letzten Jahren immer mehr seine besondere Berechtigung erwiesen. Dank der Vermehrung und Verbesserung der experimentellen Daten und nicht zuletzt dank der bereits in die feineren Einzelheiten ausgearbeiteten Theorie ist man heute der Überzeugung, daß der Raman-Effekt dazu berufen ist, nicht nur die Ergebnisse anderer Methoden zu bestätigen, sondern auf Grund seines eigenartigen Mechanismus darüber hinausgehende Aufschlüsse über den Aufbau eines Moleküls zu geben. Ein typisches Beispiel für diese Tatsache ist das Problem des „aromatischen" Kerns, welches von mehreren Seiten durch die systematische Untersuchung von zahlreichen Benzolderivaten in Angriff genommen wurde und zu dem Ergebnis geführt hat, daß der aromatische Benzolkern keine hexagonale, sondern eine trigonale Symmetrie besitzen müsse. Diese zunächst als Arbeitshypothese von Kohlrausch[1]) und seiner Schule angenommene Überzeugung erfährt, wie in dieser Arbeit gezeigt werden soll, durch die Analyse des Schwingungsspektrums des reinen Benzols eine weitere Stütze.

Mit Hilfe der Theorie des Raman-Effektes[2]) und der Ultrarotabsorption[3]), die für verschiedene Molekülsymmetrien eine bestimmte Anzahl von Eigenschwingungen vorschreibt, deren Beobachtbarkeit durch gewisse Auswahlregeln für das Raman-Spektrum und Ultrarotspektrum vorherbestimmt ist, muß es möglich sein, aus einer lückenlosen Analyse von Raman-Spektrum *und* Ultrarotspektrum Aussagen über die Molekülsymmetrie zu machen.

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit von Grassmann und Weiler[4]) wurden zuverlässige Daten für das „vollständige" Raman-Spektrum des Benzols mitgeteilt. Diese wurden erhalten durch eine sorgfältige Neuuntersuchung mit einem Spektralapparat hohen Auf-

---

[1]) A. Dadieu, A. Pongratz, K. W. F. Kohlrausch, Wien. Akad. Ber. **141** [2a], 113, 1932 (XVIII. Mitteilung). — [2]) G. Placzek, ZS. f. Phys. **70**, 84, 1931; Leipziger Vorträge 1931, S. 71, und „Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt", Handb. d. Radiologie VI, 2. Teil, 2. Aufl., S. 209, Leipzig 1934; J. Cabannes, Ann. de phys. **18**, 285, 1932; J. Cabannes, A. Rousset, ebenda **19**, 229, 1933. — [3]) C. J. Brester, ZS. f. Phys. **24**, 324, 1924. — [4]) P. Grassmann u. J. Weiler, ebenda **86**, 321, 1933.

lösungsvermögens und der kritischen Verwertung der gesamten Raman-Literatur über das Benzol. (Es sind dies über 50 Originalarbeiten.) Die Bedeutung des so vervollständigten Raman-Spektrums, dessen letzte Feinheiten durch Überexposition „herausgequält" wurden, liegt nach unserer Überzeugung nicht in der genauen Kenntnis der zahlreichen schwachen Raman-Linien, sondern in der Tatsache, daß diese durch einfache Zahlenbeziehungen mit einer geringeren Zahl intensiver Raman-Linien *und* Ultrarotlinien in Beziehung stehen, d. h. als Kombinationsfrequenzen aufzufassen sind. Prinzipiell müßte es möglich sein, bei Kenntnis der „richtigen" Kombinationen, aus dem Auftreten bzw. Fehlen bestimmter Frequenzen auf die Molekülsymmetrie zu schließen. Wir halten aber diesen Weg vorläufig noch für zu kompliziert und unsicher. Dagegen scheint es uns einfacher, aus der Zahl und der Intensität der beobachteten Grundschwingungen die Molekülsymmetrie abzuleiten.

Fig. 1. Vergleich von Ultrarot- und Raman-Spektrum (schematisch).

Um die experimentell gefundenen Auswahlregeln klar hervortreten zu lassen, sind in Fig. 1 nur die Grundschwingungen des Benzols im Frequenzmaßstab in der üblichen Weise eingezeichnet. Die Intensitäten, die durch die Länge der Striche angedeutet sind, sind stark schematisiert. Zur weiteren Vereinfachung dieses Ergebnisses sind in Tabelle 1 die *intensiven* Raman-Linien entsprechenden *schwachen* Ultrarotlinien überhaupt nicht aufgeführt, und umgekehrt[1]). Da die bisherigen Ultrarotmessungen nur bis 15 μ (ν_3) reichen, kann man a priori keine Aussagen über die Intensitäten von ν_1 und ν_2 im Ultrarotspektrum machen. Die Gesetzmäßigkeiten für alle übrigen Grundschwingungen legen es nahe, ν_1 als Ultrarot aktiv, ν_2 als inaktiv zu postulieren, um Fig. 1 und Tabelle 1 vervollständigen

[1]) Damit soll zum Ausdruck gebracht werden, daß solche schwachen Ultrarotlinien bzw. Ramanlinien auf die Durchbrechung der für „Einzelsysteme" streng gültigen Auswahlregeln zurückzuführen sind. Auf die Frage, wieweit auch die Molekülsymmetrie im flüssigen Zustand verändert werden kann, soll später noch eingegangen werden.

Tabelle 1 [1]).

Raman aktiv	—	ν_2	—	ν_4	ν_5	—	ν_7	—	ν_9 ν_{9^*}	ν_{10} ν_{10^*}
Ultrarot aktiv	(ν_1)	(—)	ν_3	ν_4	—	ν_6	ν_7	ν_8	—	ν_{10}

zu können. Scheiden wir noch ν_8 sowie ν_{10} und ν_{10^*}, deren Zuordnung zur aromatischen C—H-Bindung wohl begründet ist, aus, so verbleiben für den „aromatischen Kern" acht Grundschwingungen, von denen im Raman-Spektrum und Ultrarotspektrum je fünf aktiv sind, also zwei in beiden gleich intensiv beobachtet werden. Ein System von sechs Massenpunkten besitzt zwölf innere Freiheitsgrade, die nur beim Fehlen jeglicher Symmetrieelemente zur Beobachtung kommen würden. Besitzt das System eine höhere Symmetrie, so sind Schwingungsentartungen der Anlaß zu einer Verringerung der Zahl der Eigenfrequenzen. In Tabelle 2 sind für verschiedene Symmetriegruppen die Zahl der Grundschwingungen unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für das Raman- und Ultrarotspektrum zusammengestellt. Da für die hexagonalen Symmetriegruppen S_6^u und D_6^h das Alternativverbot gilt, kommen, da U. R. und Ra. Sp. gemeinsame Frequenzen aufweisen, nur die trigonalen Symmetriegruppen D_3 und D_3^h in Betracht. Der Vergleich mit dem experimentellen Befund spricht für die Symmetrie D_3.

Tabelle 2.

Symmetriegruppe		Symmetrische Schwingungen	Entartete Schwingungen		Gesamtzahl der akt. Eigenschwingungen	
			2 fach	3 fach		
D_3	Ra.	3	2	—	5	8
	U.-R.	1	4	—	5	
D_3^h	Ra.	2	1	—	3	6
	U.-R.	—	4	—	4	
S_6^u	Ra.	2	—	2	4	5
	U.-R.	—	1	—	1	
D_6^h	Ra.	1	—	2	3	4
	U.-R.	—	1	—	1	

Die Hauptstütze für diese Schlußfolgerung ist die experimentelle Tatsache, daß *zwei* Grundschwingungen, ν_4 und ν_7, gleichzeitig im Raman-Spektrum und Ultrarotspektrum aktiv sind. Eine weitere Stütze würde sie noch darin finden, wenn drei Ramanlinien einen kleineren Depolarisations-

[1]) Die genauen Zahlenwerte zu Tabelle 1 siehe bei P. Grassmann u. J. Weiler, l. c.

grad als $^6/_7$ besitzen und sich dadurch als die symmetrische Schwingungen ausweisen würden. Tatsächlich ist aber von den acht Grundschwingungen des aromatischen Kerns nur ν_5 polarisiert. Die Angaben über ν_7 sind zum Teil widersprechend[1]), was durch die Koinzidenz mit anderen Raman-Linien[2]) erklärt werden kann. Die gleiche Schwierigkeit besteht für die genaue Bestimmung des Depolarisationsgrades von ν_9. Zur Entscheidung wäre eine Neumessung, möglichst mit verschiedener Anregung, erwünscht.

Bei der Diskussion dieses Ergebnisses, das im Widerspruch zu der Strukturbestimmung mit Elektronen und Röntgenstrahlen[3]) zu stehen scheint, müssen zwei Fragen gesondert behandelt werden.

1. Inwieweit sind Symmetrieaussagen mit Hilfe des Raman-Effektes gleichwertig mit Ergebnissen der röntgenographischen Strukturuntersuchung?

2. Welchen Einfluß hat der flüssige Aggregatzustand auf die Symmetrie des Moleküls?

Zur Beantworzung der ersten Frage muß daran erinnert werden, daß der *Raman-Effekt* durch Streuung an den äußeren Elektronen, den *Valenzelektronen*, zustande kommt und *deren Symmetrie* und damit auch *die Symmetrie des chemischen Bindungszustandes widerspiegelt*. Die Streuung von Elektronen- und Röntgenstrahlen erfolgt dagegen an den Kernen und inneren Elektronenschalen und kann daher nur über deren Symmetrie und räumliche Anordnung Aufschlüsse vermitteln. Eine quantentheoretische Berechnung der Elektronenstruktur des Benzols wurde von Hückel[4]) durchgeführt. Das Ergebnis zeigt, daß sechs nicht in paarige Bindungen unterzubringende Elektronen eine stabile Elektronengruppe bilden und so die Beständigkeit des aromatischen Kerns verständlich erscheinen lassen. Ihre Symmetrie soll mit der der Kernlagen übereinstimmen, ist also eine hexagonale. In einer interessanten Studie von G. B. Bonino[5]) wurde aber bereits darauf hingewiesen, daß dieses Ergebnis sowohl bestimmte chemische Eigentümlichkeiten des aromatischen Kerns und vor allem nicht sein Raman-Spektrum zu erklären vermag. Eine Erwähnung der von Bonino angedeuteten Lösung des Problems durch die Annahme

---

[1]) L. Simons, Comm. Phys. Math. **6**, 13, 1932; G. Placzek u. W. R. van Wijk, ZS. f. Phys. **67**, 582, 1931; W. Hanle, Ann. d. Phys. **11**, 885, 1931. — [2]) Siehe z. B. Nr. 29, 65, Tabelle 1, ZS. f. Phys. **86**, 326, 1933. — [3]) R. Wierl, Ann. d. Phys. **8**, 521, 1931; E. G. Cox, Nature **122**, 401, 1928; K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 494, 1929 ($C_6(CH_3)_6$). — [4]) E. Hückel, ZS. f. Phys. **70**, 204, 1931. — [5]) G. B. Bonino, Mem. R. Acc. Sc. Bologna, Sitzung am 12. März 1933 und ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 21, 1933.

einer trizentrischen Bindung dreier Elektronenpaare möge genügen, da die Diskussion hierüber noch nicht abgeschlossen ist.

Die Beantwortung der zweiten Frage nach dem Einfluß des Aggregatzustandes auf die Molekül*symmetrie* ist ungleich schwieriger, da ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Methoden unmöglich ist[1]). Die von uns durchgeführte Analyse des Schwingungsspektrums scheint jedenfalls die einzige Methode zu sein, sichere Aussagen über die Symmetrie im flüssigen Zustand zu machen. Um zu entscheiden, ob die trigonale Symmetrie tatsächlich durch die Elektronenstruktur bedingt ist, wäre eine Analyse des *dampfförmigen* Benzols von ausschlaggebender Bedeutung. Leider liegen hierzu noch keine ausreichenden Meßdaten vor.

---

[1]) Bei der Streuung mit Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten stören z. B. die viel intensiveren zwischenmolekularen Interferenzen (E. Rumpf, Ann. d. Phys. **9**, 704, 1931). Bei der Bestimmung der molekularen Anisotropie aus der Depolarisation der Streustrahlung und dem Kerreffekt an Flüssigkeiten kann der polarisierende Einfluß der Nachbarmoleküle, der nur ein fluktuierender sein kann, von der wirklichen stabilen Molekülsymmetrie im veränderten Aggregatzustand nicht getrennt werden (J. Cabannes, La diffusion moléculaire de la lumière. Paris 1928. S. 175).

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut
der Universität Rostock.)

Druckverbreiterung und Druckverschiebung beim vierten Glied der Cäsiumhauptserie.

Von **F. Gössler** und **H. E. Kundt** in Rostock.

(Eingegangen am 23. März 1934.)

Es wird die Unsymmetrie, Halbwertsbreite und Verschiebung durch die vier Gase He, Ne, Ar und N_2 bei der Cäsiumlinie 3612 Å bestimmt.

Das zweite und dritte Glied der Hauptserie des Cäsiums ist kürzlich von Chr. Füchtbauer und F. Gössler[1]) untersucht worden. Eine theoretische Deutung der Ergebnisse dieser Arbeit hat Kulp[2]) mit Hilfe der Franckschen Potentialkurven gegeben. Wir haben diese Untersuchung auf das vierte Serienglied ($\lambda = 3612$ Å) ausgedehnt. An dieser Linie ist bisher nur die Verbreiterung durch Stickstoff von Füchtbauer und Bartels[3]) gemessen worden. Es wurden Unsymmetrie, Halbwertsbreite und Verschiebung durch die vier Gase He, Ne, Ar und N_2 bestimmt[4]).

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die früher[5]) beschriebene. Nur wurde zur Erreichung des nötigen Fremdgasdruckes das Absorptionsrohr direkt mit der Gasbombe und dem Manometer durch ein Tombakrohr verbunden. Als Bezugslinie für die Messung der Verschiebung diente die Neonlinie $\lambda = 3600{,}1$ Å. Eine Neonlampe wurde quer vor den Spalt gestellt und durch dieselbe hindurch die kontinuierliche Lichtquelle (Wolfram-Punktlichtlampe) auf den Spalt abgebildet. Hierdurch wurde die Abbildung nicht wesentlich verschlechtert. Diese Anordnung bietet den Vorteil, daß zunächst der Strahlengang unverändert bleibt, und daß ferner die Absorptionslinie und die Bezugslinie gleichzeitig gemacht werden können. Der benutzte Spektrograph war ein Einprismen-Apparat mit Glasoptik. Die Dispersion betrug für das Cäsiumdublett bei $\lambda = 3612$ Å 5,35 Å/mm. Die Spaltbreite war bei allen Aufnahmen $^2/_{100}$ mm. Da die Glasoptik in diesem Gebiet schon merklich absorbiert, zeigte das Kontinuum einen Abfall. Deshalb wurden alle Photometerkurven auf gleichen kontinuierlichen Grund umgerechnet.

---

[1]) Chr. Füchtbauer u. F. Gössler, ZS. f. Phys. **87**, 89, 1933. — [2]) M. Kulp, ebenda **79**, 495, 1932; **87**, 245, 1933. — [3]) Chr. Füchtbauer u. H. Bartels, ebenda **4**, 337, 1921; H. Bartels, Ann. d. Phys. **65**, 143, 1921. — [4]) Für ihre Überlassung sind wir der Linde-A.-G. zu größtem Dank verpflichtet. — [5]) Chr. Füchtbauer u. F. Gössler, l. c.

Ergebnisse. Die Tabelle 1 enthält die Ergebnisse für die Halbwertsbreite und Unsymmetrie. Die benutzten Bezeichnungen sind folgende:

t = Temperatur in Celsius;

p = Druck in Millimeter Hg;

h = Halbwertsbreite in Å;

ω' = Halbwertsbreite im Kreisfrequenzmaß;

$\omega'_{red} = \omega' \cdot \frac{760}{p} \cdot \sqrt{\frac{T}{400}}$ = Halbwertsbreite bei $T = 400$ abs. u. 700 mm Druck;

$U = \frac{Fr}{Fv}$ = Unsymmetrieverhältnis der roten zur violetten Kurvenfläche.

Tabelle 1.
Cäsium 3612 Å.

	t^0 C	p in mm	h (Å)	ω'	ω'_{red}	U
He . . .	199,4	2280	1,584	$2{,}286 \cdot 10^{12}$	$8{,}27 \cdot 10^{11}$	0,64
Ne . . .	191,4	3878	0,852	$1{,}23 \cdot 10^{12}$	$2{,}62 \cdot 10^{11}$	0,56
Ar . . .	214,4	3336	2,410	$3{,}487 \cdot 10^{12}$	$8{,}81 \cdot 10^{11}$	1,26
N_2 . . .	215,0	4000	2,432	$3{,}515 \cdot 10^{12}$	$7{,}41 \cdot 10^{11}$	0,60

Die gemessenen Werte der Halbwertsbreiten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Ein Vergleich mit früheren Messungen kann nur bei Cs/N_2 vorgenommen werden. Wir erhalten für die Halbbreite umgerechnet auf 1 Atm. und 400° abs. einen nur wenig größeren Wert als Füchtbauer und Bartels (l. c.). Die Angaben über die Unsymmetrie besitzen nur qualitative Bedeutung, weil namentlich bei höheren Drucken der rote Flügel der Linie durch die andere Dublettkomponente zum Teil beeinflußt wird. Die Halbwertsbreite selbst wird hiervon wegen des großen Intensitätsverhältnisses der beiden Komponenten nicht berührt.

Tabelle 2 (Verschiebung).
Cäsium 3612 Å.

	t^0 C	p in mm	$\Delta\lambda$ (Å)	$\frac{\Delta\lambda}{p}$ Å für 1 Atm.
He	195,2	6080	3,00 violett	0,375 violett
Ne	214,5	4940	0,455 violett	0,070 violett
Ar	195,0	6080	3,76 rot	0,470 rot
N_2	195,2	6160	0,417 violett	0,0515 violett

Die Tabelle 2 gibt die gemessenen Verschiebungen, daneben diejenigen für eine Atmosphäre. Die einzelnen Werte der Verschiebung stimmen auf wenige Prozent überein; wir geben deshalb nur die Mittelwerte der einzelnen Messungen an.

In der folgenden Tabelle 3 (Haupttabelle) bringen wir eine Zusammenstellung der Ergebnisse von Füchtbauer und Gössler und der unserigen, um einen Vergleich der einzelnen Serienlinien durchzuführen.

Tabelle 3 (Haupttabelle).

	Helium			Neon		
	U	$\Delta\lambda$ (Å)	$\omega'_{red} \cdot 10^{11}$	U	$\Delta\lambda$ (Å)	$\omega'_{red} \cdot 10^{11}$
4555 Å	0,84 violett	0,0804 violett	3,55	1,03 schwach rot	0,0232 rot	1,31
3876 Å	0,47 sehr stark violett	0,269 violett	7,96	0,54 stark violett	0,0502 violett	2,53
3612 Å	0,64 stark violett	0,375 violett	8,27	0,56 stark violett	0,070 violett	2,62

	Argon			Stickstoff		
	U	$\Delta\lambda$ (Å)	$\omega'_{red} \cdot 10^{11}$	U	$\Delta\lambda$ (Å)	$\omega'_{red} \cdot 10^{11}$
4555 Å	1,80 sehr stark rot	0,109 rot	3,52	1,30 rot	0,120 rot	2,49
3876 Å	1,59 stark rot	0,319 rot	7,42	0,56 stark violett	0,0745 rot	4,24
3612 Å	1,26 rot	0,470 rot	8,81	0,60 stark violett	0,0515 violett	7,41

Änderung der Verbreiterung mit dem Serienglied. In allen Fällen nimmt die Verbreiterung für das höhere Serienglied zu, wie Füchtbauer[1]) schon früher fand. Während beim Übergang vom zweiten zum dritten Serienglied die Breite annähernd auf das Doppelte wächst, zeigt sich bei allen Gasen, mit Ausnahme des Stickstoffs, eine wesentlich geringere Zunahme der Verbreiterung vom 3. zum 4. Glied. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß bei den höheren Seriengliedern die Verbreiterung schließlich einen konstanten Wert annimmt.

Änderung der Verschiebung mit dem Serienglied. Betrachten wir nun die Verschiebung verschiedener Seriengliëder, so finden wir für alle Gase mit Ausnahme des Argons mit dem höheren Serienglied eine Änderung der Verschiebung in der Richtung von Rot nach Violett. Im einzelnen

[1]) Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914; Chr. Füchtbauer u. H. Bartels, l. c.

ergibt sich folgendes: Beim Helium nimmt die Violettverschiebung weiter zu. Neon zeigte bekanntlich[1]) beim Übergang von 4555 nach 3876 Å einen Wechsel der Verschiebung von Rot nach Violett. Bei der nächst höheren Linie 3612 Å nimmt die Violettverschiebung weiter zu. Argon zeigt eine dauernde Zunahme der Rotverschiebung. Beim Stickstoff ändert die Verschiebung ihr Vorzeichen. An Stelle der ursprünglichen Rotverschiebung tritt Violettverschiebung. Während dieser Wechsel beim Neon bereits beim Übergang vom zweiten zum dritten Serienglied eintritt, zeigt er sich beim Stickstoff erst beim Übergang vom dritten zum vierten Glied. Bei den drei Edelgasen (He, Ne, Ar) nimmt der Absolutbetrag der Verschiebung mit dem Serienglied zu. Die Zunahme der Verschiebung ist beim Übergang vom dritten zum vierten Glied wesentlich kleiner als die beim Übergang vom zweiten zum dritten Serienglied. Hieraus könnte man den Schluß ziehen, daß auch beim Cäsium alle höheren Serienglieder schließlich um einen konstanten Betrag verschoben werden, wie kürzlich von Amaldi und Segré[2]) beim Natrium gefunden wurde.

Änderung der Unsymmetrie mit dem Serienglied. Füchtbauer und Gössler (l. c.) fanden für die Unsymmetrie folgende Regelmäßigkeit: Mit dem höheren Serienglied tritt für alle untersuchten Gase (He, Ne, Ar, N_2) eine Änderung der Unsymmetrie in der Richtung von Rot nach Violett ein. Nach den vorliegenden Messungen nimmt die Unsymmetrie nicht mehr in der angegebenen Richtung zu, sondern erreicht einen annähernd konstanten Wert. Allerdings müssen die Angaben über die Unsymmetrie, wie schon oben erwähnt, vorsichtig aufgenommen werden. Denn eine Störung durch die zweite Komponente könnte ein Konstantwerden oder sogar eine Abnahme der vorhandenen Unsymmetrie vortäuschen. Wir glauben aber nicht, daß die Werte hierdurch wesentlich gefälscht sind. Denn auch beim Neon, welches nur eine sehr geringe Halbwertsbreite zeigt, also auf keinen Fall durch die andere Komponente beeinflußt sein kann, nimmt die Unsymmetrie nicht weiter zu, sondern bleibt innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe wie für das dritte Serienglied.

Zwischen der Richtung der Unsymmetrie und der Verschiebung besteht eine auffallende Übereinstimmung. Nach Füchtbauer und Gössler geht bei der Linie 4555 Å die Unsymmetrie und Verschiebung bei allen Gasen nach derselben Seite, bei 3876 Å nur für die drei Edelgase. Bei dem vierten Serienglied 3612 Å ist die Richtung von Unsymmetrie und Verschiebung wieder bei allen Gasen dieselbe.

---

[1]) Chr. Füchtbauer u. F. Gössler, l. c. — [2]) E. Amaldi u. E. Segré, Nature **133**, 141, 1934.

Im folgenden wollen wir zeigen, wie sich alle Beobachtungen qualitativ verstehen lassen auf Grund der von Kulp[1]) und Margenau[2]) entwickelten theoretischen Vorstellungen. Hiernach lassen sich alle beobachteten Effekte durch die verschiedene Form der Potentialkurven des unteren und oberen Zustandes des absorbierenden Atoms erklären. Da die Potentialkurve des Grundzustandes bei einer Serie unverändert bleibt, findet bei höherer Anregung des absorbierenden Atoms nur eine Änderung der Kurve des oberen Zustandes statt. In allen Fällen (außer Ar) ändert sich die Verschiebung weiter in Richtung von Rot nach Violett. Wir haben es hier bei höherer Anregung mit einer Verflachung der Potentialkurven zu tun. Die Zunahme der Verschiebung mit dem Serienglied wird aber geringer, d. h. die Form der Potentialkurven des oberen Zustandes ändert sich mit dem Serienglied nur noch wenig. Die Unsymmetrie bleibt praktisch konstant, woraus hervorgeht, daß der innere Teil der Potentialkurven unverändert bleibt. Die Änderung der Unsymmetrie und Verschiebung von Rot nach Violett entspricht nach Kulp einer Verflachung der Potentialkurven, wobei die Stärke der Änderung wesentlich verschieden sein kann. Eine Ausnahmestellung nimmt Argon ein. Die Verschiebung geht weiter nach Rot, die Unsymmetrie dagegen nimmt ständig ab. Die starke Zunahme der Rotverschiebung ergibt eine Vertiefung der äußeren Teile der Potentialkurven, also verstärkte Anziehung. Zu kleinen Kernabständen steigen die Potentialkurven jedoch steiler an, wie aus dem Verhalten der Unsymmetrie hervorgeht; in diesem Gebiet nimmt also die Abstoßung zu. Beim Vergleich der einzelnen Gase finden wir für die Linie 3612 Å dieselben starken Unterschiede wie für die Linie 3876 Å, was wegen der sehr verschiedenen Polarisierbarkeiten der einzelnen Gase verständlich ist.

Herrn Prof. Dr. Chr. Füchtbauer sagen wir unseren besonderen Dank für das dauernde, fördernde Interesse und für die Überlassung der experimentellen Hilfsmittel des Instituts. Die Helmholtz-Gesellschaft stellte Herrn Prof. Füchtbauer freundlichst den benutzten Spektrographen zur Verfügung. Der eine von uns (G.) dankt der Notgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

Rostock, Physikalisches Institut, 20. März 1934.

---

[1]) M. Kulp, l. c. — [2]) H. Margenau, Phys. Rev. **39**, 860, 1932; **40**, 387, 1932; **43**, 129, 1933.

Über den Paramagnetismus des Elektronengases.

Von **Hans Ostermann** in München.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1934.)

Aus der Annahme eines paramagnetischen Elektronengases folgt die Existenz eines Ladungsstromes bei Magnetisierung eines Leiters, der mit einem unmagnetisierten Leiter verbunden ist, sowie einer Thermokraft zwischen verschieden magnetisierten Teilen eines Leiters. Die Effekte werden unter Vernachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen untereinander sowie mit dem Gitter auf Grund der Fermistatistik berechnet. Versuche an Cu liefern eine Thermokraft von der Größenordnung 10^{-10} Volt/Grad bei rund $2 \cdot 10^4$ Gauß; sie hat das richtige Vorzeichen, ist jedoch bedeutend größer als die berechnete. Ein bei den Versuchen auftretender Störeffekt wird als Folge des Raumladungsstromes gedeutet.

Problemstellung.

Pauli hat im Jahre 1927 gezeigt[1]), daß die Leitungselektronen vermöge ihres Spins einen paramagnetischen Beitrag zur Suszeptibilität der Metalle liefern müssen, der infolge der Gasentartung eine schwache Temperaturabhängigkeit besitzt. Die Theorie lieferte die richtige Größenordnung des bei den Alkalien beobachteten Paramagnetismus.

Der Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung bleibt jedoch insofern unbefriedigend, als die Gesamtsuszeptibilität des Metalles die Summe zweier Teilbeträge — von Gitter und Elektronen herrührend — darstellt. Zur Prüfung der Theorie eines der beiden Beiträge muß man daher entweder den anderen vernachlässigen dürfen, oder seinen theoretischen Wert als richtig voraussetzen. Es erscheint daher wünschenswert, sich nach Methoden umzusehen, die die Suszeptibilität des Elektronengases allein zu messen gestatten. Der direkte Weg, die Suszeptibilität zu messen, der im Fall eines gewöhnlichen Gases zum Ziele führt — Differenzmessung mit leerem und gefülltem Behälter — ist hier ausgeschlossen, da wir kein Mittel besitzen, um das Elektronengas aus seinem „Behälter" zu entfernen. Es gibt jedoch noch andere, indirekte, Methoden, die die magnetischen Eigenschaften von Gasen zu untersuchen gestatten. Im *ersten* Teil der Arbeit werden zwei Methoden, die prinzipiell auf das Elektronengas anwendbar sind, diskutiert. Im *zweiten* Teil wird über Versuche berichtet, die zweite Methode zu realisieren.

---

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 692, 1927.

1. Elektrische Erscheinungen, in denen sich der Elektronenparamagnetismus äußert.

§ 1. Nichtstationärer Ladungsstrom bei inhomogener Magnetisierung eines Metalles. Wir betrachten ein isothermes System, das aus zwei Behältern (I, II) besteht, die durch ein Rohr von verschwindendem Volumen verbunden sind. Das Volumen von I, V, sei klein gegen das Volumen II. Das System sei gefüllt mit einem Gase der Suszeptibilität χ pro Mengeneinheit und befinde sich in einem inhomogenen Magnetfeld; und zwar II im Felde H, I im Felde $H + \mathrm{d}H$. Damit Gleichgewicht herrscht, ist nach Gibbs erforderlich, daß

$$\mathrm{d}\zeta + \mathrm{d}\varphi = 0 \tag{1}$$

ζ = Thermodynamisches Potential; φ = Potential der äußeren Kräfte. Wegen $\mathrm{d}\zeta = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}p$ und $\mathrm{d}\varphi = -\chi H\,\mathrm{d}H$ folgt für unseren Fall:

$$v\,\mathrm{d}p = \chi H\,\mathrm{d}H \tag{2}$$

und

$$\mathrm{d}p = \tfrac{1}{2}\varkappa\,\mathrm{d}\,(H^2)\,^1), \tag{3}$$

wo $K = \chi/v$ die Suszeptibilität der Volumeneinheit bezeichnet.

Dieser Druckdifferenz entspricht eine Differenz des spezifischen Volumens gegeben durch:

$$\frac{\mathrm{d}v}{v} = -\frac{\mathrm{d}p}{\varepsilon} = -\frac{1}{2}\frac{\varkappa}{\varepsilon}\,\mathrm{d}\,(H^2). \tag{4}$$

$\varepsilon = -v\left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ ist der Elastizitätskoeffizient des Gases.

Ist das System anfangs feldfrei und wird I alsdann in das Feld H gebracht, so muß bis zur Einstellung des Gleichgewichts Gas aus II nach I strömen. Sei $n = N/V$ die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, so ist die Anzahl ΔN der einströmenden Moleküle für genügend kleine Felder gegeben durch

$$\Delta N = \frac{1}{2}\frac{\varkappa}{\varepsilon} n V H^2. \tag{5}$$

Der Koeffizient von VH^2, multipliziert mit der Elektronenladung heiße λ; also:

$$\lambda = -\frac{1}{2}\frac{\varkappa}{\varepsilon} ne.$$

---

[1]) Diese Druckdifferenz ist *nicht* mit einem an die beiden Systemteile angeschlossenen Differentialmanometer meßbar, da eine der beiden Zuleitungen die Feldgrenze gleichfalls durchsetzen muß; sie ist *meßbar* etwa, indem man im *Inneren* des Systems ein Manometer über die Feldgrenze verschiebt. Die entsprechende innere Potentialdifferenz im Falle des Elektronengases ist nicht meßbar.

Fassen wir $\varkappa$, ε und n als Eigenschaften eines Elektronengases auf, so hat λ die Bedeutung:

Elektrizitätsmenge, die einem geerdeten Metallstück vom Volumen 1 bis zur Einstellung des Gleichgewichts zufließt, nachdem es aus dem Felde 0 in das Feld 1 gebracht wurde.

Einen Hinweis auf die Existenz des nach (5) zu erwartenden „Raumladungsstromes" gab ein zunächst unerklärlicher Störeffekt, der bei den Versuchen zu der im nächsten Paragraphen besprochenen Methode auftrat und der in § 4 näher beschrieben ist. Eine Abschätzung von λ für freie Elektronen wird in § 9 gegeben.

§ 2. Thermokräfte bei inhomogener Magnetisierung. Das zu untersuchende Gas sei enthalten in einem System (Fig. 1), das aus einem in sich geschlossenen horizontalen Rohr (R) besteht, in dem mit Hilfe zweier Wärmereservoire eine Temperaturdifferenz $\mathrm{d}T$ bei der Temperatur T dauernd aufrecht erhalten wird. Außerdem befinde sich die eine (schraffiert gezeichnete) Hälfte des Systems im Felde H, die andere sei feldfrei. Schließlich möge ein verschiebbarer Stempel (St) den Arbeitsaustausch mit der Umgebung vermitteln. Der Stempel sei anfangs festgehalten und das System sei hinsichtlich möglicher Strömungen des Gases im Gleichgewicht.

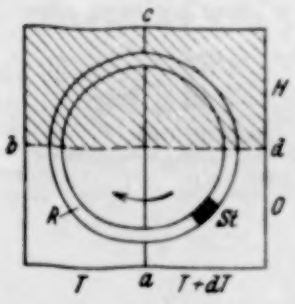


Fig. 1. Schema des Lehrerschen Versuches.

Wir führen nun einen Kreisprozeß durch, in dem wir den Stempel in Pfeilrichtung einmal herumführen, und zwar so langsam, daß das anfängliche Gleichgewicht in jedem Augenblick gewahrt bleibt. Dabei sei:

$\Pi_{0,H}$ die Wärmemenge, die das System aufnimmt, wenn die Mengeneinheit des Gases über die Grenze b geführt wird:

$\tau_0 \mathrm{d}T$ und $\tau_H \mathrm{d}T$ die entsprechenden Wärmemengen an den Grenzen a und c;

Schließlich $\mathrm{d}a$ die gesamte am System geleistete Arbeit. Der erste Hauptsatz liefert dann:

$$\mathrm{d}a = \frac{\partial \Pi_{0,H}}{\partial T}\mathrm{d}T + (\tau_0 - \tau_H)\,\mathrm{d}T. \tag{6}$$

Der zweite Hauptsatz liefert:

$$\frac{\Pi_{0,H}}{T} = \frac{\partial \Pi_{0,H}}{\partial T} + (\tau_0 - \tau_H). \tag{7}$$

Hieraus folgen die bekannten „Thomsonschen" Gleichungen:

$$\frac{\mathrm{d}\,a}{\mathrm{d}\,T} = \frac{\Pi_{0,H}}{T} \tag{8}$$

$$\frac{\partial\left(\frac{\Pi_{0,H}}{T}\right)}{\partial T} = \frac{\tau_0 - \tau_H}{T}. \tag{9}$$

Die Betrachtung ist in der Tat die gleiche, die Thomson zur Ableitung der Beziehungen zwischen den thermoelektrischen Größen benutzt hat.

Für den Fall, daß keine Wechselwirkung zwischen Gas und Behälter besteht, der Behälter also durch keinen der einzelnen Schritte des Kreisprozesses verändert wird, haben die „Peltier-Wärme" $\Pi_{0,H}$ und die Differenz der Thomson-Koeffizienten eine leicht angebbare Bedeutung:

Die Überführung der Mengeneinheit über die Feldgrenze kann in zwei Schritten vollzogen werden:

1. Magnetisierung bei konstantem v, T.

2. Herstellung der nach (3) zur Erhaltung des Gleichgewichts erforderlichen Volumänderung bei konstantem H, T.

$\Pi_{0,H}$ setzt sich also zusammen aus einer Magnetisierungswärme und einer Kompressionswärme. $\tau_H - \tau_0$ ist die Änderung der spezifischen Wärme durch das Feld. Bezeichnet s die Entropie der Mengeneinheit, so ist demnach

$$\frac{\Pi_{0,H}}{T} = \int_0^H \left[\left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_{T,v} + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T,H} \frac{\mathrm{d}\,v}{\mathrm{d}\,H}\right] \mathrm{d}\,H. \tag{10}$$

Die partiellen Ableitungen in der Klammer lassen sich noch umformen. Bezeichnet σ die Magnetisierung der Mengeneinheit, f_0 die freie Energie ohne Feld, so wird

$$f_H = f_0 - H\sigma. \tag{11}$$

Durch zweimaliges Differenzieren und Vertauschung der Differentiationsreihenfolge findet man aus (11) in bekannter Weise:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_{T,v} &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,H} = H\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_v \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T,H} &= \left(\frac{\partial p_0}{\partial T}\right)_v + H\,\frac{\partial^2 \sigma}{\partial v\,\partial T} = \left(\frac{\partial p_0}{\partial T}\right)_v + H^2\,\frac{\partial^2 \chi}{\partial v\,\partial T}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Mit dem Wert von $\mathrm{d}v/\mathrm{d}H$ aus (3) und mit der bekannten Identität

$$\alpha = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\varepsilon} = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

erhält man schließlich bei Vernachlässigung des Gliedes mit H^2:

$$\frac{\Pi_{0,H}}{T} = \int_0^H \left[\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_v - \chi\alpha\right] H\,\mathrm{d}H = \int_0^H v\left[\left(\frac{\partial \varkappa}{\partial T}\right)_v - \varkappa\alpha\right] H\,\mathrm{d}H. \quad (13)$$

Für den Fall, daß χ konstant ist oder nur von T abhängt (Curiesches Gesetz) hat man mit (8)

$$\frac{\mathrm{d}\,a}{\mathrm{d}\,T} = v\int_0^H \frac{\mathrm{d}\varkappa}{\mathrm{d}\,T} H\,\mathrm{d}H = \frac{1}{2} v H^2 \frac{\mathrm{d}\varkappa}{\mathrm{d}\,T}. \quad (14)$$

Zwischen den beiden Seiten des festgehaltenen Stempels muß demnach eine Druckdifferenz bestehen:

$$-\frac{\mathrm{d}\,p}{\mathrm{d}\,T} = \frac{1}{2} H^2 \frac{\mathrm{d}\varkappa}{\mathrm{d}\,T} \quad (15)$$

und bei endlicher Temperaturdifferenz der Systemteile:

$$\Delta p = \tfrac{1}{2} H^2 (\varkappa(T_1) - \varkappa(T_2)). \quad (16)$$

Diese Druckdifferenz ist im Gegensatz zu derjenigen nach (2a) mit einem Differentialmanometer meßbar. Die Methode, $\mathrm{d}\varkappa/\mathrm{d}\,T$ aus dieser Druckdifferenz zu bestimmen, wurde von Lehrer[1]) angegeben und mit Erfolg ausgeführt. Lehrer leitete die Beziehung (16) aus der Gleichgewichtsbedingung (2a) unter der stillschweigenden Voraussetzung ab, daß an den Grenzen c und d der Druck konstant ist[2]).

Unsere Ableitung läßt erkennen, daß bei entferntem Stempel der stationäre Zustand des Systems mit einer Strömung verbunden ist, deren Geschwindigkeit noch von dem gesamten Widerstand des Rohrsystems abhängt. Das Gas strömt bei negativem $\frac{\mathrm{d}\varkappa}{\mathrm{d}\,T}$ in der Pfeilrichtung, d. h. auf der kalten Seite ins Feld. Diese Strömung gestattete Lehrer die Anwendung eines Strömungsmessers an Stelle eines Differentialmanometers.

Im Falle des Elektronengases besteht der Effekt in einer *Thermokraft*:

$$\vartheta = \frac{1}{e}\frac{\mathrm{d}\,a}{\mathrm{d}\,T} = \frac{H^2}{2ne}\left[\left(\frac{\partial \varkappa}{\partial T}\right)_n - \varkappa\alpha\right], \quad (-e\text{: Elektronenladung}) \quad (17)$$

---

[1]) E. Lehrer, Ann. d. Phys. **81**, 229, 1926. — [2]) Hier wurde lediglich vorausgesetzt, daß an den Grenzen a, c Gleichgewicht herrscht, was der Voraussetzung $\mathrm{d}p = 0$ nicht allgemein äquivalent ist (Soret-Effekt, Knudsen-Effekt; vgl. E. D. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1482, 1926, und C. Wagner, Ann. d. Phys. (5) **3**, 692, 1928); für die hier beabsichtigte Anwendung auf das Elektronengas trifft $\mathrm{d}p = 0$ nur für freie Elektronen zu.

die zwischen zwei Leiterstücken aus gleichem Metall auftritt, von denen das eine sich im Felde H, das andere im Felde 0 befindet; die „Lötstellen" sind die Feldgrenzen. Als Koeffizienten des Effektes definieren wir

$$\omega = \frac{\vartheta}{H^2} = \frac{1}{2ne}\left[\left(\frac{\partial \varkappa}{\partial T}\right)_n - \varkappa\alpha\right]. \tag{18}$$

Wir berechnen ihn gleichfalls im nächsten Paragraphen.

(17) gilt ebenso, wie (10) bis (16) nur für den Fall, daß $\Pi_{0,H}/T$ allein aus einer Änderung der spezifischen Entropie des Gases besteht. Wenn, wie im Falle des Elektronengases, eine Wechselwirkung zwischen Gas und Behälter besteht, so müssen wir damit rechnen, daß mit einer Verschiebung des Gases zwischen zwei Systemteilen Wärmetönungen — die Eastmanschen „Überführungswärmen"[1] [2]) — auftreten, die nicht als Materialeigenschaften des Gases angesehen werden können, sondern dem System als ganzem zukommen. Wäre das System homogen hinsichtlich der Feldverteilung, so könnten diese Überführungswärmen bei unserem Kreisprozeß in Summa keinen Beitrag liefern, da ja in jedes Teilvolumen ebensoviel Gas ein- wie ausströmt. Für den Fall des inhomogenen Feldes liefern sie jedoch an den Feldgrenzen einen Beitrag zur Peltier-Wärme. Wir haben also anstatt (17):

$$\vartheta = \frac{1}{e}\left\{\frac{H^2}{2n}\left[\left(\frac{\partial \varkappa}{\partial T}\right)_n - \varkappa\alpha\right] + \frac{q_H^* - q_0^*}{T}\right\}; \tag{19}$$

dabei sind q_H^* und q_0^* die Überführungswärmen mit bzw. ohne Feld, bezogen auf ein Elektron als Mengeneinheit[2]). Sie sind bei der Berechnung von ω mit Hilfe der Werte von $\varkappa$, $\frac{\partial \varkappa}{\partial T}$ und α, die die Statistik für *freie* Elektronen liefert, konsequenterweise zu vernachlässigen; angesichts der großen Diskrepanz zwischen dem auf diese Weise berechneten und dem gemessenen Wert von ω scheint es jedoch angebracht, auf die Möglichkeit ihrer Existenz hinzuweisen.

§ 3. Die Koeffizienten der Effekte für freie Elektronen. Der Berechnung von $\varkappa$, $\partial\varkappa/\partial T$ und α auf Grund der Fermi-Statistik können wir die Sommerfeldsche Zustandsgleichung[3])

$$p = p_0 + \frac{1}{2}\delta T^2 = \frac{8\pi}{15}\frac{h^2}{m}\left(\frac{3n_0}{8\pi}\right)^{5/3} + \frac{8\pi^3}{9}\frac{mk^2}{h^2}\left(\frac{3n_0}{8\pi}\right)^{1/3} T^2 \tag{20}$$

[1]) E. D. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1482, 1926. — [2]) C. Wagner, Ann. d. Phys. (5) **3**, 692, 1928. — [3]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.

und den Paulischen Ausdruck für $\varkappa$[1]):

$$\varkappa = \varkappa_0 - \frac{1}{2}\varkappa_0 \beta T^2 = 8\pi \frac{m\mu^2}{h^2}\left(\frac{3n_0}{8\pi}\right)^{1/3}\left[1 - \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{mk^2}{h^2}\right)^2\left(\frac{3n_0}{8\pi}\right)^{-4/3} T^2\right] \quad (21, 22)$$

zugrunde legen.

[Das Glied mit T^2 erhält man, wenn man in der von Pauli, a. a. O., gegebenen Entwicklung das zweite Glied noch mitnimmt; vgl. Fowler[2]), Bloch[3]). Der Index 0 bezieht sich auf $T = 0$.]

Aus (20) folgt:

$$\varepsilon_0 = \frac{5}{3} p_0 = \frac{8}{9}\pi \frac{h^2}{m}\left(\frac{3n_0}{8\pi}\right)^{5/3}; \quad (23)$$

$$\alpha = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n}{\varepsilon_0} = \frac{3}{5}\frac{\delta}{p_0} T = 2\pi^2\left(\frac{mk}{h^2}\right)^2\left(\frac{3n_0}{8\pi}\right)^{-4/3} T. \quad (24)$$

Der Vergleich mit (21) liefert:

$$\alpha = 3\beta T. \quad (25)$$

Damit erhält man für λ und ω:

$$\lambda_0 = -\frac{3}{10} n e \frac{\varkappa_0}{p_0} = -\frac{9}{2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{-4/3}\left(\frac{m\mu}{h^2}\right)^2 e\, n^{-1/3}, \quad (26)$$

$$\omega = -\frac{2}{5ne}\frac{\varkappa_0}{p_0}\delta T = -\frac{(4\pi)^4}{9}\frac{m^3 k^2 \mu^2}{e h^6} n^{-2} T \quad (27)$$

und schließlich mit $\mu = \frac{eh}{4\pi m}$:

$$\lambda_0 = -\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}\frac{e^3}{h^2} n^{-1/3}, \quad (28)$$

$$\omega = -\frac{(4\pi)^2}{9}\frac{e m k^2}{h^4} n^{-2} T \quad (29)$$

mit den Zahlenwerten für $T = 300^0$ abs., $n = 8{,}49 \cdot 10^{22}$ (Cu, ein Elektron pro Atom):

$$\lambda_0 = -1{,}04 \cdot 10^{-15},$$
$$\omega = -1{,}08 \cdot 10^{-16}.$$

---

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927. — [2]) Fowler, Statistische Mechanik in: Die Mathematik und ihre Anwendungen, Bd. 8. Leipzig, Akad. Verlagsges., 1931. — [3]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **53**, 216, 1931.

Die klassische Statistik liefert vergleichsweise bedeutend größere Werte. Hier wird mit

$$\left.\begin{aligned} \varkappa &= n\frac{\mu^2}{kT} \\ \varepsilon &= p = nkT \\ \alpha &= \frac{1}{T} \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

$$\lambda_{\text{klass.}} = -\frac{1}{2(4\pi)^2}\frac{e^3h^2}{m^2k^2}\frac{n}{T^2}, \tag{31}$$

$$\omega_{\text{klass.}} = -\frac{1}{(4\pi)^2}\frac{eh^2}{m^2k}\frac{1}{T^2}, \tag{32}$$

mit den Zahlenwerten (unter den gleichen Annahmen für n, T wie oben):

$$\lambda_{\text{klass.}} = -3{,}34\cdot 10^{-11},$$
$$\omega_{\text{klass.}} = -4{,}28\cdot 10^{-10}.$$

II. Versuche zum Nachweis der Thermokräfte.

Die im folgenden beschriebenen Versuche galten der Auffindung des in § 2 abgeleiteten Effektes, d. h. einer Thermokraft zwischen einem magnetisierten und einem unmagnetisierten Teil eines Leiters aus ein und demselben Material. Die Versuche wurden begonnen vor Ausführung der hier vorangestellten Theorie, in der Absicht, eine dem Lehrerschen Versuche analoge Erscheinung für das Elektronengas aufzusuchen.

Thermokräfte dieser Art sind bekannt bei Wismut [Nernst[1])] und den Ferromagnetika[2]). Jedoch liegt hier die Vermutung nahe, daß die Verhältnisse durch das Vorhandensein einer durch das äußere Magnetfeld beeinflußbaren Wechselwirkung zwischen Elektronengas und Metallgitter kompliziert werden. Bei anderen Metallen — die vorliegenden Versuche wurden an Kupfer gemacht — wurden solche Thermokräfte bisher nicht gefunden. Falls sie überhaupt existierten, waren sie in einer bisher nicht untersuchten Größenordnung zu erwarten.

§ 4. Meßanordnung und Störungsquellen. Die zur Erreichung der notwendigen Empfindlichkeit benutzte *Multiplikationsanordnung* zeigt Fig. 2 in einem schematischen Horizontalschnitt: Zwischen den Polschuhen (N, S) eines Magneten ist ein Zwischenstück (Z) aus gleichem Material

[1]) W. Nernst, Wied. Ann. **31**, 779, 1887. — [2]) Literatur bei H. Broili, Ann. d. Phys. (5) **14**, 259, 1932.

so befestigt, daß zwei schmale Interferrika entstehen. Der Multiplikator, eine zylindrische Spule von länglichem Querschnitt, aus dünnem isolierten Kupferdraht, durchsetzt mit den Langseiten die Interferrika senkrecht zur Feldrichtung. (In der Zeichnung sind zwei Windungen der Spule angedeutet, die Spulenachse ist senkrecht zur Zeichenebene zu denken.) Durch vier zyklisch abwechselnd angeordnete Heiz- und Kühlgefäße (H, K), die gleichfalls von der Spule durchsetzt werden, können die „Lötstellen", d. h. die Feldinhomogenitäten auf verschiedene Temperaturen gebracht werden. Da jede Spulenwindung das Feld zweimal durchsetzt, wird der Multiplikationsfaktor gleich der doppelten Windungszahl.

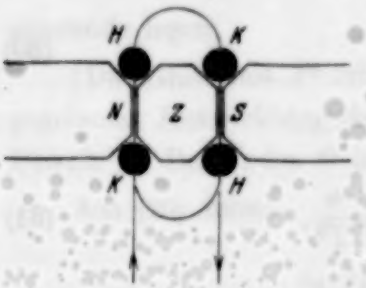


Fig. 2. Schema der Meßanordnung.

Zur Verfügung stand ein Weissscher Magnet mit wassergekühlten, durch Schraubenspindeln beweglichen Polstücken von 12 cm Durchmesser. Die Stirnflächen der Polschuhe und des Zwischenstücks erstreckten sich der Höhe nach, abgesehen davon, daß die obere runde Kante durch Abhobeln gebrochen wurde, über den vollen Durchmesser, während die Breite durch je zwei gegenüberliegende schräge Facetten auf 6 cm reduziert wurde. Das Zwischenstück ruhte auf einem Messinggestell, das auf dem Schlußjoch des Magneten stand; es wurde durch Anziehen der Schraubenspindeln zwischen den Polschuhen festgeklemmt, wobei die Abstände der Stirnflächen durch eingeklemmte Messingplättchen auf 1,2 mm fixiert wurden.

Das benutzte Instrument war ein dreifach gepanzertes astasierbares Nadelgalvanometer (Dubois-Rubens). Die volle Empfindlichkeit konnte infolge von Störungen, von denen noch zu sprechen sein wird, nicht ausgenutzt werden. Bei den zum Schluß ausgeführten Messungen wurde eine Empfindlichkeit von rund $5 \cdot 10^{-8}$ Volt/Skalenteil benutzt; der Gesamtwiderstand im Meßkreis betrug dabei rund 250 Ohm. Gemessen wurde durch Kompensation gegen ein Normalelement; die Messungen mußten nachts vorgenommen werden, da das Instrument tagsüber infolge magnetischer Störungen, zu deren Quellen außer den im Institut betriebenen Apparaten auch die Straßenbahn gehörte, nicht zur Ruhe kam. Um das Instrument vor dem Streufeld des Magneten zu schützen, war es etwa 15 m vom Magneten entfernt in einem anderen Raum aufgestellt.

Die übrigen Teile der Anordnung, Multiplikator und Wärmereservoire, wurden im Verlaufe einer Reihe von vergeblichen Versuchen mehrfach

verändert. Die dabei gewonnenen Erfahrungen über die auftretenden Störungen und ihre Ursachen lieferten die Gesichtspunkte für die schließlich zum Erfolg führende Anordnung. Ihr Aufbau soll daher im Zusammenhang mit den Störungsquellen beschrieben werden. Zwei Gruppen von Störungen machten sich hauptsächlich bemerkbar: Die eine herrührend vom Temperaturgefälle bzw. von Temperaturschwankungen, die andere herrührend vom Magnetfeld.

Thermokräfte an Verbindungsstellen im Meßkreis erforderten, daß paarige Verbindungen sorgfältig auf gleicher Temperatur gehalten wurden. Das geschah — bis auf die Anschlüsse innerhalb des Galvanometers und am Spannungsteiler — durch Einschließen in Dewar-Gefäße. Der Spannungsteiler hatte zwei Stufen, die erste war variabel, die zweite, direkt am Meßkreis liegende, war fest. Als Schalter wurden kleine in Glas eingeschmolzene Quecksilberschalter, wie sie in technischen Kipprelais Verwendung finden, mit Erfolg benutzt; sie wurden gleichfalls in Dewar-Gefäße eingeschlossen. Achtete man darauf, daß der Schaltvorgang nur zwischen Quecksilberoberflächen stattfand, die Einschmelzungen also ständig von einer Quecksilberkuppe bedeckt blieben, so konnte erreicht werden, daß — ohne Magnetfeld und ohne Temperaturgefälle im Multiplikator — das Galvanometer beim Ein- und Ausschalten keinen Ausschlag zeigte.

Akzidentelle Thermokräfte traten auf, sobald im Multiplikator ein Temperaturgefälle hergestellt wurde; sie waren bei den ersten Versuchen erheblich größer als der schließlich gemessene Effekt. Sie wurden bei dem anfänglich benutzten Multiplikator, einer rechteckigen Spule, die um vier Hartgummipfosten gewickelt war, hauptsächlich verursacht durch mechanische Spannungen. Der Multiplikator wurde daher später als *freitragende* Spule hergestellt. Die Spule wurde auf einen hölzernen Formklotz, der mit Pergamentpapier überzogen war, einlagig gewickelt und mit Cellonlack getränkt. Der Querschnitt des zylindrischen Formklotzes hatte die Form eines Rechtecks mit an den Schmalseiten angesetzten Halbkreisen. Der Klotz war zerlegbar und enthielt ein *Keilstück*, so daß nach Erhärten des Lackes die Spule spannungsfrei abgenommen werden konnte. Das der Spule noch anhaftende Pergamentpapier wurde nach Aufweichen im Wasser entfernt.

Es erwies sich ferner als wirkungsvoll, den Multiplikationsfaktor zu erhöhen, da die akzidentellen Thermokräfte im Gegensatz zum gesuchten Effekt hierbei nicht systematisch wachsen. Die ausnutzbare Höhe des Interferrikums in Verbindung mit dem jeweils benutzten Galvanometerwiderstand bedingte ein Optimum für die Windungszahl und Drahtstärke

des Multiplikators, das eingehalten wurde. Der zuletzt benutzte Multiplikator hatte 400 Windungen aus 0,22 mm starkem emaillierten Kupferdraht. Der zugehörige Galvanometerwiderstand betrug 200 Ohm.

Die Wärmereservoire entstanden aus 14 cm langen, 3 cm weiten Messingrohren, die über eine Länge von 12 cm an zwei gegenüberliegenden Seiten aufgeschlitzt wurden. In das geschlitzte Rohr wurde ein gefalzter Streifen aus Kupferblech gelötet, so daß zwei durch einen schmalen Luftraum getrennte Kammern entstanden, die durch den oberen nicht geschlitzten Teil des Rohres miteinander kommunizierten. Zur Wärmeisolation dienten gleichfalls geschlitzte Pertinaxrohre, die über die Messingrohre geschoben wurden. Diese Reservoire waren mit den Kammern nach unten an einem Holzbrett starr aufgehängt und so justiert, daß der Multiplikator ohne größere Deformation in die vier Spalten zwischen den Kammern geschoben werden konnte. Das ganze Aggregat konnte dann von oben her über das Zwischenstück des Magneten gesenkt werden, wobei die Langseiten des Multiplikators, noch durch je zwei Glimmerplatten isoliert, in die Interferrika glitten. Den Transport besorgte ein kleiner elektrisch angetriebener Aufzug, der vom Standort des Galvanometers aus gesteuert wurde. Die kalten Gefäße wurden von Leitungswasser durchströmt, die warmem enthielten Paraffinöl, in das wechselstromgespeiste Widerstandsspiralen eintauchten.

Der bei Ein- und Ausschalten des Feldes entstehende Induktionsstoß konnte — obwohl die Windungsfläche des Multiplikators im wesentlichen nur von Streufeldkomponenten durchsetzt wurde — dem empfindlichen Instrument nicht zugemutet werden; es wurde daher mittels der schon beschriebenen Schalter während des Schaltens des Magnetstroms vom Meßkreis abgetrennt. Nach Wiedereinschalten des Instruments zeigte es regelmäßig — ohne Temperaturgefälle im Multiplikator — einen großen Ausschlag, der erst nach einigen Minuten verschwunden war. Dieser Ausschlag wurde anfangs als Folge der magnetischen Viskosität der Eisenmassen des Magneten angesehen, und um ihn zu vermeiden, wurde der beschriebene Aufzug vorgesehen. Es wurde also, nachdem der Magnet längere Zeit eingeschaltet gewesen war, der Multiplikator — wieder ohne Temperaturgefälle — in das Feld eingesenkt bzw. herausgehoben. Das Instrument, das während der Dauer der Bewegung abgeschaltet blieb, zeigte überraschenderweise beim Wiedereinschalten Ausschläge von derselben Art und Größe wie früher nach Einschalten des Feldes, und zwar hatten die Ausschläge nach dem *Herausheben* entgegengesetztes Vorzeichen wie die nach dem *Einsenken*. Dabei waren die Vorzeichen unempfindlich

gegen Umkehrung der Feldrichtung. Ein Induktionseffekt, wie anfangs vermutet, kann also keinesfalls vorliegen, Aufladung durch Reibung ist gleichfalls ausgeschlossen, da der Effekt nur bei Anwesenheit eines Magnetfeldes eintritt und zudem von der Bewegungsrichtung abhängt. Es ist zu vermuten, daß es sich um einen Raumladungsstrom von der Art handelt, wie er in § 1 diskutiert wurde, von dem ein zufälliger durch Isolationsmängel bedingter Anteil seinen Weg durch das Galvanometer nahm. Eine quantitative Untersuchung des Effektes wurde, da er in diesem Zusammenhang nur als zu beseitigende Störung auftrat, aufgeschoben. Kurzzeitige Erdung des Multiplikators nach Einschalten des Feldes brachte die Störung zum Verschwinden.

Die unangenehmsten, weil mit den verfügbaren Mitteln nicht zu beseitigenden Störungen waren die durch Schwankungen des die Windungsfläche des Multiplikators durchsetzenden Streufeldes hervorgerufenen Induktionsstöße. Diese Schwankungen rührten her von Barkhausen-Sprüngen in den Polschuhen und im Zwischenstück, hervorgerufen durch das langsame Sinken des Magnetstromes infolge der Erwärmung der Spulen. Sie waren bei kleinen Stromstärken, d. h. im steilen Teil der Charakteristik des Magneten so groß, daß eine Messung unmöglich war. Erst bei höheren Stromstärken von etwa 25 Amp. ab war das Galvanometer hinreichend ruhig.

Schließlich traten noch Kriechströme auf, die durch die üblichen Maßnahmen: Verwendung von Bleikabeln, gemeinsame Erdung aller in unmittelbarer Umgebung des Meßkreises befindlicher Metallmassen wirksam bekämpft wurden.

§ 5. Meßresultate. Die Tabelle 1 zeigt das Ergebnis einer Meßreihe bei einem Magnetstrom von 30 Amp. T_0 ist die Kühlwassertemperatur, T die Temperatur des Paraffinbades, beide in Celsiusgraden. E_0 ist die durch Kompensation gemessene elektromotorische Kraft im Kreis *ohne* Feld, E_H *mit* Feld; beide in 10^{-7} Volt. Positives Vorzeichen bedeutet, daß der von der elektromotorischen Kraft betriebene Strom an der kalten Seite ins Feld floß. Da E_0 einen langsamen Gang mit der Zeit zeigte, wurde die Messung von E_0 und E_H abwechselnd mehrfach wiederholt und der Mittelwert $\overline{\Delta E}$ ihrer Differenzen ΔE genommen. Gemessen wurde rund drei Minuten nach Ein- bzw. Ausschalten des Feldes. Kontrollversuche ohne Temperaturgefälle hatten gezeigt, daß nach dieser Zeit unter Einhaltung der beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen keine systematischen Störungen mehr auftraten. Die Schwan-

Tabelle 1.

	T_0	T	ΔT	E_0	E_H	ΔE	$\overline{\Delta E}$
1	11	27	**16**	0 + 1,2 + 2 + 2 + 0,5	— 17 — 15 — 12 — 12	— 17 18,2 16,2 17 14 14 14 13,5	**— 15,5**
2	12	42	**30**	+ 4 + 4 + 6 + 4,5 + 6	— 27 — 24 — 23,5 — 23	— 31 31 28 30 29,5 28 29,5 29	**— 29,2**
3	10	50	**40**	+ 8 + 10 + 12 + 12 + 12,5	— 35 — 33 — 29 — 30 — 28	— 43 45 43 45 41 41 42 42,5 40,5	**— 42,5**
4	12	61,5	**49,5**	+ 8 + 9,5 + 10 + 10	— 37 — 39 — 40	— 45 46,5 48,5 49 50 50	**— 48,2**
5	10	67	**57**	+ 15 + 16,5 + 17,5 + 21 + 20,5	— 42 — 39 — 43 — 92 — 43	— 57 58,5 55,5 56,5 60,5 64 63 62,5 63,5	**— 60,3**
6	11	77	**66**	+ 18 + 21 + 23 + 24	— 43,5 — 41 — 39	— 61,5 64,5 62 65 62 63	**— 63,3**

	T_0	T	ΔT	E_0	E_H	ΔE	$\overline{\Delta E}$
7	11	91	80	+ 28	— 44	— 72	— 73,3
				+ 30	— 43	74	
				+ 31,5	— 39	73	
				+ 33,5	— 42	74,5	
						70,5	
						72,5	
						75,5	

kungen des Galvanometers bei eingeschaltetem Feld betrugen etwa $\pm$ 5 Skalenteile; der Nullpunkt konnte auf etwa 2 Skalenteile genau geschätzt werden. Die sieben vorliegenden Meßpunkte wurden in drei verschiedenen Nächten gewonnen, und zwar gehören zusammen: 2 und 4; 1, 6 und 7; 3 und 5. In Fig. 3 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Die Punkte geben $\overline{\Delta E}$, die oberen bzw. unteren Enden der Striche die größten bzw. kleinsten gemessenen Werte ΔE. Die Wahl von ΔT als Abszisse ist nicht ganz korrekt, da T_0 nicht konstant ist; jedoch ist die Schwankung von T_0 gegenüber den restlichen Fehlern belanglos. Punkt 7 ist möglicherweise durch ein zu kleines Feld gefälscht.

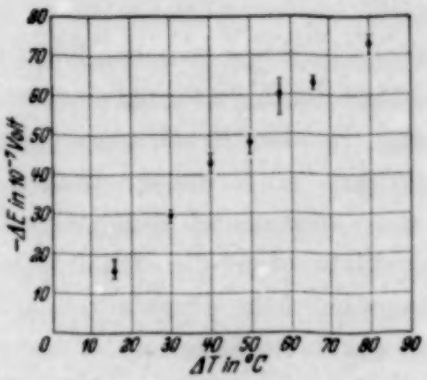


Fig. 3. EMK im Meßkreis als Funktion der Temperaturdifferenz der Reservoire.

Es war beabsichtigt, die Messungen über ein größeres Temperaturintervall auszudehnen; sie mußten jedoch bei diesem Stande abgebrochen werden, da der Magnet zu anderen Zwecken im Institut benötigt wurde. Aus dem gleichen Grunde konnte eine Eichung des Feldes nicht mehr ausgeführt werden. Auf Grund einer früher — allerdings mit anderer Breite der Interferrika — ausgeführten überschlagsweisen Eichung kann das Feld mit rund 20000 Gauß angenommen werden, im Einklang mit dem durch das Nachlassen der Induktionsstöße angezeigten Beginn der Sättigung des Eisens.

§ 6. Diskussion des Ergebnisses. Die gesuchte Thermokraft ergibt sich bis auf Korrektionen bezüglich des Temperaturgefälles, die einstweilen außer Betracht bleiben können, als $\vartheta = \frac{1}{800}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}$ (800 ist der Multiplikationsfaktor). Die gewonnenen Meßpunkte sind bis auf den letzten verträglich mit einem Wert von $\vartheta = -1{,}2 \cdot 10^{-10}$ Volt pro Grad. Eine

Entscheidung über den Gang von ϑ mit der Temperatur läßt das vorliegende Material noch nicht zu.

Bei Benutzung des angenommenen Wertes von 20000 Gauß für das Feld folgt für ω ein Wert

$$\omega \sim -3 \cdot 10^{-11},$$

während die Theorie für freie Elektronen (§ 3) ergab

$$\omega_{\text{Fermi}} = -1{,}08 \cdot 10^{-16},$$
$$\omega_{\text{klass.}} = -4{,}28 \cdot 10^{-10}.$$

Die Übereinstimmung erstreckt sich also lediglich auf das Vorzeichen; sie konnte bezüglich des klassischen Wertes auch nicht erwartet werden. Dagegen ist die Diskrepanz zwischen dem gemessenen Wert und dem aus der Fermi-Statistik folgenden erklärungsbedürftig. Eine verfeinerte Theorie würde die Berechnung von $\varkappa$, $\partial\varkappa/\partial T$ und α unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Metallgitter erfordern, sowie eine Theorie der in § 2 formal eingeführten Größen q^*. Eine in diesem Zusammenhang trivialere Erklärungsmöglichkeit, daß nämlich der beobachtete Effekt herrührt von ferromagnetischen Verunreinigungen des benutzten Materials, kann experimentell durch eine Untersuchung der Feldabhängigkeit von ω geprüft werden, die sich infolge der oben beschriebenen Eigenschaft des Magneten nicht durchführen ließ. Hierzu wären die Versuche mit einem mit gekühlten Stromspulen ausgerüsteten Magneten zu wiederholen. Sollte sich dabei die ferromagnetische Natur des beobachteten Effekts bestätigen, so scheint es auf Grund der gewonnenen Erfahrungen doch möglich, den Effekt an genügend reinem Metall bis zu einer Größenordnung von $\omega \sim 10^{-13}$ zu verfolgen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität München ausgeführt. Der Verfasser ist Herrn Prof. W. Gerlach für die Bereitstellung der Hilfsmittel des Instituts zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Einheitliche Behandlung der verschiedenen Statistiken[1]).

Von **F. v. Krbek** in Bonn.

(Eingegangen am 20. März 1934.)

Die Möglichkeit der einheitlichen Behandlung der verschiedenen Statistiken beruht darauf, daß sowohl die Partikeln eines Quantengases, als auch die eines klassischen Gases als *ununterscheidbar* angenommen werden können; letzteres auf Grund einer Erkenntnis von Brillouin, siehe seine Quantenstatistik, S. 116, Fußnote.

Das zu untersuchende Gas bestehe aus einer großen und unveränderlichen Anzahl *ununterscheidbarer* punktförmiger nicht koinzidierender Partikeln, deren Lage durch die drei Ortskoordinaten x, y, z, deren Impuls durch die drei Impulskomponenten p_x, p_y, p_z bestimmt sei. x, y, z, p_x, p_y, p_z fassen wir zu einem sechsdimensionalen euklidischen Raum zusammen, der Phasenraum heißt. Diesen teilen wir z. B. mittels fünfdimensionaler Hyperebenen, die etwa senkrecht aufeinander stehen sollen, in Zellen ein. Jede Partikel unseres Gases befindet sich in einer Zelle. Wirkt auf die Partikel keine Kraft ein, so besteht ihre Energie ausschließlich aus kinetischer Energie. Denken wir diese in kleine Stufen E_i bis $E_i + \Delta E_i$ eingeteilt, so entspricht jeder Stufe im Phasenraum eine dünne Schicht. Die in ihr enthaltene Anzahl von vom Gase einnehmbaren Zellen sei g_i, die in ihr enthaltene Anzahl von Partikeln n_i. Unter einem bestimmten Zustand unseres idealen Gases verstehen wir irgendeine bestimmte Verteilung seiner N Partikeln auf die n_i. Derselbe Zustand kann offenbar auf verschiedene Arten verwirklicht werden: z. B. setze man in einer bestimmten Schicht eine Partikel in eine in derselben Schicht liegende andere Zelle. Zwei Verwirklichungen eines Zustandes gelten dann und nur dann als verschieden, wenn entweder nicht beide Male dieselben Zellen besetzt sind, oder mindestens in einer Zelle bei den beiden Verwirklichungen nicht dieselbe Anzahl von Partikeln sitzt. Es kann sein, worauf wir gleich näher eingehen, daß nicht alle denkbaren Verwirklichungen erlaubt sind. Jedenfalls ist es eine mathematische Aufgabe, die erlaubten abzuzählen. Und nun versteht man unter der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes den reinen Bruch, dessen Zähler die Anzahl seiner erlaubten Verwirklichungen, dessen Nenner die Anzahl sämtlicher überhaupt erlaubten Verwirklichungen (aller Zustände) ist.

---

[1]) Aus einem im Kolloquium des Physikalischen Instituts der Universität Bonn am 28. November 1933 gehaltenen Vortrag.

Die erwähnte Beschränkung für Verwirklichungen kann z. B. in dem Pauli-Verbot bestehen, das wir hier allein betrachten wollen. Es verlangt, daß in keine Zelle mehr als eine Partikel kommt. Das Verbot wurde bekanntlich von Pauli ursprünglich für die Atomhülle aufgestellt und es gehört große, durch den Erfolg allerdings gerechtfertigte Kühnheit dazu, es in der Statistik anzuwenden.

Wir haben bisher nichts über die erlaubte Größe der Zellen gesagt. Sie hängt davon ab, nach welchen Gesetzen sich die Partikeln bewegen. Geschieht dies nach den Gesetzen der klassischen Mechanik, so steht nichts im Wege, die Zellen beliebig klein anzunehmen. Dann erreicht man aber, daß in jeder Zelle nur eine Partikel sitzt. Dies geht, da die Anzahl der Partikeln endlich ist. In diesem Falle berechnet sich die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes zu genau demselben Wert, den die frühere Theorie des klassischen Gases, die mit unterscheidbaren Partikeln rechnete, erhielt. Diese Erkenntnis stammt von Brillouin. Den Tatbestand kann man dahin formulieren, daß durch Verfeinerung der Zelleneinteilung beim klassischen Gas das Pauli-Verbot erzwungen wird. Anders bei Partikeln, die sich nach wellenmechanischen Gesetzen verhalten. Im Sinne[1]) der Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelation ist da eine untere Grenze für die Zellengröße gesetzt: h^3.

Wir fragen nun nach dem wahrscheinlichsten Zustand eines isolierten Gases: das ist der Zustand mit dem größten Wahrscheinlichkeitsbruch. Diese rein mathematische Aufgabe kann mit der neueren, strengen Methode von Darwin und Fowler beantwortet werden. In den Fällen erstens des klassischen Gases lautet das Resultat

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_i}},$$

[1]) „Die Unbestimmtheitsrelationen — schreibt Heisenberg in seinem Buch: Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie, S. 11 — entsprechen der früher üblichen Einteilung des Phasenraumes in Zellen der Größe h (pro Freiheitsgrad) und präzisieren den physikalischen Inhalt dieser Zelleneinteilung. Die Unbestimmtheitsrelationen scheinen jedoch natürlicher als die frühere Zelleneinteilung des Phasenraumes, weil die willkürlich festgelegten Wände zwischen den Zellen wegfallen. Ein über die Unbestimmtheitsrelationen hinausgehender Gebrauch der Wörter ‚Ort, Geschwindigkeit' ist ebenso inhaltslos, wie die Anwendung von Wörtern, deren Sinn nicht definiert worden ist." Ich finde, daß gerade die willkürliche Verschiebbarkeit der Zellenwände dafür garantiert, daß in die Resultate nur die Zellengröße eingeht, daß also die h-Potenzeinteilung des Phasenraumes einfach *gleichbedeutend* ist mit den Ungenauigkeitsrelationen.

zweitens in dem Falle, daß die Partikeln sich nach wellenmechanischen Gesetzen bewegen und keine Beschränkung für die Anzahl der in einer Zelle untergebrachten Partikeln besteht:

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i} - 1},$$

drittens in dem Falle, daß die Partikeln sich nach wellenmechanischen Gesetzen bewegen, ferner das Pauli-Verbot für sie besteht:

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i} + 1}.$$

Hierbei sind α und β jedesmal Konstanten, auf die wir weiter unten eingehen werden. Die zweite dieser drei Verteilungsfunktionen wurde von Bose bei Photonen zur Ableitung der Planckschen Formel für die schwarze Strahlung eingeführt, während die dritte die Möglichkeit einer Elektronentheorie der Metalle liefert. Mit Rücksicht auf die graphische Darstellung spricht man bei der Maxwellschen Verteilung von einer Glockenkurve; mit demselben Recht könnte man die Fermi-Diracsche Verteilung *Podiumkurve* nennen.

Es erhebt sich die Frage, wie unsere Größen mit den makroskopischen der Thermodynamik, die an einem idealen Gas beobachtbar sind, wie z. B. seiner Temperatur, zusammenhängen. Diesbezüglich lese man die von Fowler in seinem Buch „Statistical Mechanics" durchgeführten Betrachtungen. Aus diesen folgt dann, daß in allen drei Fällen

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

ist, wo k die Boltzmannsche Konstante, T die Temperatur des Gases ist. Für die andere Konstante erhält man in den drei Fällen die Bestimmungsgleichungen

$$N = \sum_i \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i}} \quad \text{bzw.} \quad N = \sum_i \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i} - 1}$$

$$\text{bzw.} \quad N = \sum_i \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i} + 1}.$$

Um nach diesen allgemeinen Überlegungen ein anschauliches Beispiel zu geben, wollen wir die Gesamtenergie eines Fermi-Dirac-Gases beim absoluten Nullpunkt betrachten. Wir brauchen nur das Pauli-Verbot zu berücksichtigen: da in keiner Zelle mehr als eine Partikel sitzen kann, ist die Anzahl der Partikeln, die ruhen, höchstens gleich dem Produkt

aus dem Querschnittsvolumen der Nullschicht mit V/h^3, wo V das Gefäßvolumen ist, in das das Gas eingeschlossen ist — die Literatur will irrtümlich nur eine einzige solche Partikel wahrhaben —, und da das Gas sicher mehr Partikeln enthält, hat es auch beim absoluten Nullpunkt eine von Null verschiedene kinetische Gesamtenergie: das Gas kann nicht einfrieren. Dieselbe Überlegung versagt beim klassischen Gas — wie es der Fall sein muß —, da hierbei die Zellengröße beliebig klein ausfällt.

Der Abrundung halber sei noch hinzugefügt, daß wir den wahrscheinlichsten Zustand natürlich nicht mit Sicherheit erwarten können. Er stellt sich aber nach hinreichend langer Zeit mit überwältigender Mehrheit der Fälle ein. Ferner ist es auch höchst unwahrscheinlich, daß ein herausgegriffener Zustand, der etwa nicht der wahrscheinlichste sei, sich aus noch unwahrscheinlicheren im Laufe der Zeit spontan entwickelt hat. Diese Aussagen erstrebte für das klassische ideale Gas bereits Boltzmann mit seinem berühmten H-Theorem, siehe etwa bei Jordan in seinem Büchlein „Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage", S. 17.

(Mitteilung aus der Versuchs- und Prüfanstalt für Kinematographie an der Technischen Hochschule Berlin.)

Ein Autokollimations-Spiegel-Monochromator bzw. Spektral-Apparat mit dem Öffnungsverhältnis 1:4.

Von **Carl Forch** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1934.)

Einen Spektralapparat, bei dem ein Hohlspiegel in Brennweiteabstand vom Spalt steht, das Licht nach seinem Austritt aus dem Prisma in sich zurückgeworfen zum zweitenmal das Prisma durchsetzt und hierauf das Spektrum durch denselben Hohlspiegel entworfen wird, hat F. O. L. Wadsworth[1]) beschrieben. Da es sich dort in erster Linie um Zwecke der Astrophysik handelte, wurde ein Spiegel von 1750 mm verwendet bei einem freien Durchmesser von 60 mm. Bei einem zweiten Modell stieg die Brennweite sogar auf 4700 mm an. Derselbe Verfasser bespricht an anderer Stelle[2]) verschiedene Spektralapparate mit gleichbleibender Ablenkung (Fixed-Arm Spectroscopes) und darunter auch einen solchen mit einem rechtwinkligen 30°-Prisma, dessen eine Kathetenfläche zum Zwecke der Autokollimation verspiegelt ist. Die Einstellung auf das Minimum der Ablenkung ist hier in einfachster Weise möglich, wenn das Prisma um eine in der verspiegelten Fläche liegende vertikale Achse gedreht wird. Ausgeführt scheint aber ein solcher Apparat nicht zu sein.

Bei dem im folgenden beschriebenen Apparat sind beide Vorschläge vereinigt: Autokollimation und Hohlspiegel statt Linsen.

Fig. 1 ist eine schematische und Fig. 2 eine perspektivische Darstellung des Apparates.

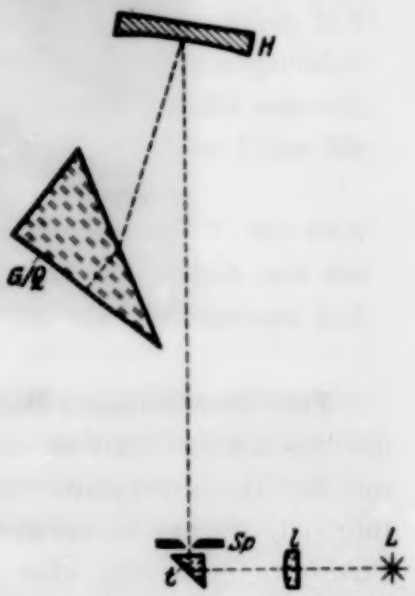


Fig. 1.

Für Arbeiten im sichtbaren Gebiet dient ein 30°-Prisma G aus Flintglas mit einer Dispersion von 1° 40′ zwischen C und F, für das UV-Gebiet ein solches aus Quarz. Beide Prismen sind auf der der brechenden Kante anliegenden Hinterfläche verspiegelt, das Quarzprisma nach Hochheim. Sie sind

[1]) F. O. L. Wadsworth, Phil. Mag. (5) **38**, 137—142, 1894. — [2]) Ebenda, S. 348.

gegeneinander leicht auswechselbar und zwar so, daß sie stets denselben Platz auf dem Prismentisch wieder einnehmen.

Der Hohlspiegel *H* hat eine Brennweite von 200 mm und eine freie Öffnung von 50 mm. Der Astigmatismus ist dadurch auf ein praktisch zu vernachlässigendes Mindestmaß herabgesetzt, daß der Winkel zwischen dem eintretenden und dem austretenden Strahl nur etwa 17° beträgt. Der Umstand, daß Hohlspiegel ohne weiteres streng achromatisch sind, ist besonders wertvoll, wenn der Apparat gleichzeitig im UV-Gebiet benutzt werden soll, in dem die Verwendung großer und lichtstarker Achromate nicht in Frage kommen kann. Der Hohlspiegel hat Hochheimsche Verspiegelung, die über das ganze Gebiet vom Ultraviolett bis zum Ultrarot ein fast gleichmäßiges gutes Reflexionsvermögen hat, das bei 0,250 μ noch 90% beträgt.

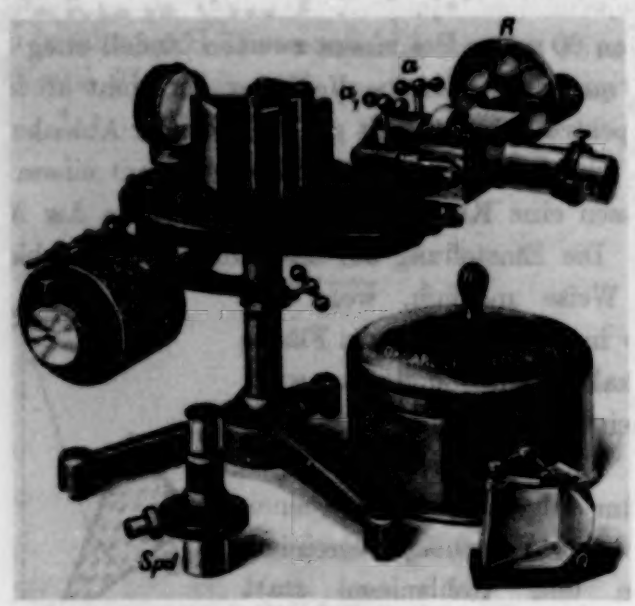


Fig. 2.

Zum unmittelbaren Beobachten des Spektrums mit dem Auge dient das Spaltokular *Spd*; es wird mit Hilfe der Klemmschraube *a* in einen mit der Haupttragplatte fest verbundenen Bock eingeklemmt. Zum Zuführen des Lichtes ist vor dem symmetrischen Spalt ein total reflektierendes Prisma *t* angebracht, über dem sich eine freie halbrunde Öffnung zum Beobachten des Spektrums befindet. Soll der Apparat als Monochromator verwendet werden, so wird das Okular gegen einen symmetrischen Spalt von doppelter Höhe ausgewechselt. Das von der Seite her eintretende Licht fällt wie bei dem Okular auf ein totalreflektierendes Prisma, das hier vor der oberen Spaltfläche angebracht ist, die untere also zum

Lichtaustritt frei läßt. Zum Beleuchten der Spalte dient eine Einrichtung, die ebenfalls in den Bock eingeschoben und durch die zweite Schraube a_1 festgeklemmt werden kann. In dem seitlichen Rohransatz r befindet sich eine Beleuchtungslinse l aus Quarz, die in ihrem Rohr so verschoben werden kann, daß man die Lichtquelle L entweder im Verhältnis 1:1 oder auch vergrößert auf dem Spalt abbilden kann.

Um eine möglichst große spektrale Reinheit zu gewährleisten, befindet sich zwischen der Beleuchtungslinse und dem Beleuchtungsprisma t eine Revolverscheibe R, die zum „Vorfiltern" des Lichtes fünf Farbgläser (Rot, Gelb, Grün, Blau und Violett) sowie eine freie Öffnung trägt; letztere kommt hauptsächlich dann in Frage, wenn der Apparat als Monochromator im ultraroten und ultravioletten Gebiet verwendet wird. Dient er zum Beleuchten eines anderen Apparates, so wird beim Arbeiten im Sichtbaren in den Teil, der die Beleuchtungslinse l und den Revolver R trägt, eine Röhre c eingesteckt, die mit einem wegklappbaren Rohrstutzen c_1 versehen ist. In c sitzt eine achromatische Linse, die zum Spalt so eingestellt werden kann, daß ein paralleles Bündel austritt. Wird ein in c_1 sitzendes zweites Achromat vorgeklappt, so kann der Spalt in gleicher Größe in etwa 5 cm Abstand von der zweiten Linse abgebildet werden. Beim Arbeiten im UV wird das Rohr c gegen ein anderes ausgetauscht, das mit einer verschiebbaren Quarzlinse ausgerüstet ist. In der durch 1:1 gekennzeichneten Stellung wird der Spalt in etwa 20 cm Abstand abgebildet, während in der mit $1:\infty$ bezeichneten Lage das Bündel parallel austritt. Zwei kurze Teilungen auf der Röhre geben die Stellungen der Linse für die Wellenlängen 0,200, 0,250, 0,300, 0,400 und 0,500 μ an.

Zum Drehen des Dispersionsprismas dient die Trommel T, die zwei Wellenlängeneinteilungen trägt, die eine für das sichtbare Gebiet und das Glasprisma G für 0,400 bis 0,750 μ, die andere für das Quarzprisma und das Gebiet von 0,190 bis 4,2 μ.

Der vorstehend beschriebene Apparat wurde als Monochromator mit Glasoptik vor einem Photometer benutzt. Er ergab hierbei gute Lichtstärke, wenig Streulicht und erlaubte ein bequemes und rasches Arbeiten. Er wird von der Firma Dr. Carl Leiss, Berlin-Steglitz, hergestellt.

Aus dem Hochspannungsinstitut Neubabelsberg
der Technischen Hochschule Berlin[1])].

Über ein magnetisches Objektiv für das Elektronenmikroskop.

Von **E. Ruska** in Berlin-Wilmersdorf.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1934.)

Sollen im Elektronenmikroskop beliebige Objekte untersucht werden, so müssen diese als dünne Folien von raschen Elektronen durchstrahlt werden. Um stärkste Vergrößerungen solcher Objekte zu erhalten, wurde die magnetische Spule zu einem Elektronenobjektiv für schnelle Kathodenstrahlen weiterentwickelt. Die Meßergebnisse über wichtigere Beziehungen zwischen lichtem Durchmesser der Spulen, Brennweiten und Stromdurchflutung werden mitgeteilt und Angaben über die kleinsten erreichbaren Brennweiten, die Lage der Hauptebenen und Öffnungsfehler gemacht.

Einleitung.

Das Magnetfeld einer stromdurchflossenen Spule hat die Eigenschaft, ein die Spule koaxial durchsetzendes Kathodenstrahlbündel zu sammeln. Diese Eigenschaft des Spulenfeldes wurde früh dazu benutzt, um die von einer Kathode meist divergent ausgehenden Elektronenstrahlen in einem kleinen Brennfleck zu vereinigen, der dazu dienen sollte, einen elektrischen Strom- oder Spannungsvorgang in Kurvenform aufzuzeichnen (Kathodenstrahloszillograph). Nachdem Busch[2]) die Bahnen der Elektronen in einem derartigen Feld berechnet und gezeigt hatte, daß diese sich bis auf eine zusätzliche axiale Verdrehung in gleicher Weise verhalten wie Lichtstrahlen gegenüber einer Sammellinse, wurde die Magnetspule auch dazu verwandt, um *vergrößerte* Bilder von auf irgendeine Weise Elektronen emittierenden Körpern zu entwerfen. Eine Anordnung, bei der von einem solchen „Ding" ein stark vergrößertes Bild in zwei hintereinander liegenden Vergrößerungsstufen (reelles Zwischenbild) entworfen wird, wurde von Knoll und dem Verfasser[3]) entwickelt (Elektronenmikroskop). Das Gegenstück zu diesem magnetischen Mikroskop wurde davon unabhängig zu gleicher Zeit von Brüche und Johannson[4]) entwickelt, die das elektrische Feld zwischen ringförmigen, den Strahl koaxial umgebenden Elektroden als Linse für die Kathodenstrahlen benutzten (elektrisches Mikroskop).

Die durch ein Mikroskop beliebiger Art noch auflösbare Strecke ist der Wellenlänge der abbildenden Strahlung proportional. Die den Elektronen

[1]) Vorstand: Prof. A. Matthias. — [2]) H. Busch, Arch. f. Elektrot. **18**, 583, 1927. — [3]) M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 607, 1932; ZS. f. Phys. **78**, 318, 1932. — [4]) E. Brüche u. H. Johannson, Naturwiss. **20**, 49, 353, 1932.

nach de Broglie zuzuordnenden Wellenlängen sind bei allen praktisch in Frage kommenden Geschwindigkeiten um etwa drei Größenordnungen kleiner als die des sichtbaren und des ultravioletten Lichtes. Die durch ein Elektronenmikroskop grundsätzlich auflösbaren Strecken müßten daher ebenfalls größenordnungsmäßig kleinere sein. Ein solches Mikroskop ist heute das einzige Forschungsinstrument, das erhoffen läßt, auch noch von den feinsten Einzelheiten der Materie beobachtbare Bilder zu erhalten. *Eine* Voraussetzung für die praktische Ausschöpfung der sich hieraus für die Forschung ergebenden Möglichkeiten ist die Durchbildung von genügend fehlerfreien Elektronenlinsen kleinster Brennweite, da nur durch solche Linsen stärkste Vergrößerungen auch schon bei mäßigen Strahllängen zu erreichen sind.

Wegen gewisser Vorzüge des magnetischen Mikroskops bei elektronenoptischen Untersuchungen (unter anderem seine Anwendbarkeit auch bei sehr schnellen Strahlen, einfache Möglichkeit der Beseitigung von Öffnungsfehlern durch Mittelpunktsblenden), die die Beobachtung durchstrahlter Objektfolien[1]) gestatten, schien eine eingehende Untersuchung von *Spulenfeldern* kurzer Brennweite (Brw.) erforderlich. Die Verwirklichung kleinster Brw. (< 1 cm) ermöglicht die wünschenswerte einstufige Abbildung bei mittleren Vergrößerungen (etwa 60- bis 100fach) und sie ermöglicht bei nur zweistufiger Abbildung bereits Vergrößerungen von 3000 bis 10000, ohne daß das Mikroskop dabei unpraktisch lang wird. Die äußerste Beschränkung in der Abbildungsstufenzahl ist mit Rücksicht auf bequeme Einstellung des Bildes und einfache Beobachtbarkeit des Strahlenganges anzustreben. Eine Vermehrung der Abbildungsstufen zur Erzeugung stärkerer Vergrößerungen ist nur durch zu starkes Anwachsen der Mikroskoplänge oder der Abbildungsfehler zu rechtfertigen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war daher *zunächst* die konstruktive Durchbildung einer möglichst vielseitig verwendbaren magnetischen Spule zur Erzeugung kleinster Brennweiten. Sie erfolgte im Rahmen der Gesamtkonstruktion eines magnetischen Mikroskops für stärkste Vergrößerungen[2]). Um Unterlagen für die Verbesserung solcher magnetischer „Objektive" zu erhalten, mußte die entwickelte Spule eingehenden optischen Messungen unterzogen werden. Bei der Entwicklung wurde mit Rücksicht hierauf besonderer Wert auf eine magnetisch möglichst leicht und weitgehend variierbare Anordnung gelegt.

[1]) B. v. Borries u. E. Ruska, ZS. f. Phys. **83**, 187, 1933. — [2]) E. Ruska, ZS. f. Phys. **87**, 580, 1934.

Quantitative, experimentelle Untersuchungen über die elektronenoptischen Eigenschaften magnetischer Spulen liegen bisher lediglich für einige wenige Spulenformen und dort nur im Gebiet großer Brw. vor[1]). Die *zweite* Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte daher sein, solche Untersuchungen zugleich in größerer Vollständigkeit und Genauigkeit auf das Gebiet kleinerer Brw. auszudehnen.

Kleine Brw. sind durch die Lochelektrodenanordnung des elektrischen Mikroskops leicht zu erreichen, da diese optischen Systeme langsam eintretende Elektronen stark beschleunigen. Hingegen lassen sich durch das magnetische Spulenfeld kleine Brw. nicht so leicht erzielen, da dieses den Elektronen keine Beschleunigung erteilen kann. Die Voraussetzung kleiner Brw. ist hier ein möglichst kräftiges und dabei axial genügend „kurzes" Feld. Das einzige praktisch anwendbare Mittel, um kurze und dabei doch genügend starke Felder herzustellen, ist eine Kapselung der Spulenwicklung mit ferromagnetischem Material, die nur im Innenrohr durch einen kurzen ringförmigen Spalt unterbrochen ist.

Die Konzentration von Spulenfeldern auf ein möglichst kurzes Stück der optischen Achse hat daher ihre physikalische Grenze in der Materialsättigung. Es ist besonders schwer, kurze Brw. für große Elektronengeschwindigkeiten zu erzeugen, da die entsprechenden Magnetfelder außer kurz auch noch sehr stark sein müssen.

A. Entwicklung eines magnetischen Objektivs für das Elektronenmikroskop.

Der grundsätzliche Aufbau des Objektivs ist durch die früher[2]) angegebene Eisenkapselung gekennzeichnet (vgl. z. f. auch Fig. 1). Es besteht hierbei rings um den Wicklungsquerschnitt ein magnetischer Kurzschluß bis auf eine axial wohldefinierte Stelle im inneren Rohr der Spule, an der der Übertritt der magnetischen Kraftlinien bevorzugt erfolgt. Der Vorteil dieser Anordnung besteht darin, daß jetzt im Gegensatz zur „eisenlosen" Spule die Feldausdehnung auf der Achse unabhängig von der Größe des Wicklungsquerschnitts (und damit des mittleren Durchmessers der Spule) klein gehalten werden kann. Um diese Verhältnisse quantitativ zu erläutern, diene das folgende Beispiel:

Der mittlere Wicklungsdurchmesser des entwickelten Objektivs beträgt 7,3 cm. Etwa doppelt so groß ist die axiale Ausdehnung des praktisch wirksamen Feldbereichs, falls keine (oder auch eine vollständig geschlossene)

[1]) Vgl. Anm. 2 und 3, S. 90, a. a. O. und die folgende Anm. — [2]) E. Ruska u. M. Knoll, ZS. f. techn. Phys. **12**, 389, 448, 1931.

Eisenkapselung des Wicklungskörpers vorhanden ist. Durch die Eisenkapselung mit Spalt wird bei Verwendung von Polschuhen mit einem lichten Durchmesser von 0,3 cm die Feldlänge auf einen Wert von nur etwa 0,5 cm beschränkt. Die Feldverkürzung beträgt also in unserem Falle rund eine Größenordnung. In Spezialfällen kann sie indessen noch steigen. Der Feldverkürzung näherungsweise proportional geht die Verkürzung der kleinsten erreichbaren Brw. Wir können daher mit der *gekapselten Spule* auf gleiche Strahllänge rund zehnmal stärker vergrößern. Bei zwei Abbildungsstufen beträgt die Mehrvergrößerung durch die beschriebene Maßnahme bereits das 100fache.

Feldvariation durch Polschuhe. Die Austrittsstelle der Kraftlinien und damit die Form des Magnetfeldes kann durch *Sätze einschraubbarer ringförmiger Polschuhe* von verschiedener Querschnittsform und mit verschiedenen lichten Durchmessern, die einander auf verschiedene Entfernung genähert werden können, weitgehend variiert werden. Hierdurch ändert sich einerseits der für eine bestimmte Brw. notwendige Spulenstrom, andererseits, wie gesagt, die axiale Ausdehnung des Feldes und damit die kleinste überhaupt erzielbare Brw. (Dingabstand). Durch die *Art der Abhängigkeit* der Feldstärke vom Achsenabstand kann schließlich der Öffnungsfehler der Spule beeinflußt werden. Eine völlige Vermeidung von Öffnungsfehlern durch geeignete Ausbildung der Polschuhform läßt sich allerdings kaum erreichen.

Während so zur Erzeugung der magnetischen Spannung immer die gleiche Stromwicklung in derselben Kapselung benutzt wird, können die Polschuhe sowohl bezüglich ihrer Form wie ihres Materials weitgehend dem zu untersuchenden Problem angepaßt werden. Falls keine extrem kurzen Brw. notwendig sind, wird man die Polschuhe mit einer größeren Bohrung versehen, um die bei sehr kleinen lichten Polschuhdurchmessern auftretenden Schwierigkeiten in der richtigen Einstellung des Objekts, besonders quer zur optischen Achse, zu vermeiden. Mit der Geschwindigkeit der abbildenden Strahlen ändert sich das jeweils geeignetste Polschuhmaterial. Bei der Kleinheit und Einfachheit der Ringpolschuhe läßt sich auch diese Anpassung leicht vornehmen.

Technische Ausführung. Die Ausbildung der Spule[1]) ist aus der Schnittzeichnung Fig. 1 ersichtlich. Zum besseren Verständnis der folgenden

[1]) Wertvolle Ratschläge bei der Konstruktion verdanke ich den Herren Dr.-Ing. B. von Borries und Dr.-Ing. M. Freundlich, denen ich an dieser Stelle auch für ihre immer bereitwillige experimentelle Hilfe meinen besten Dank aussprechen möchte.

Messungen sei die kürzlich gegebene[1]) Beschreibung hier teilweise wiederholt.

Das ganze Innenrohr der Spule ist mit einem durchgehenden Gewinde versehen. Soll ein Spalt nicht als Linse wirken, so wird er durch ein Kurzschlußstück (Hohlzylinder aus Eisen mit Außengewinde) überbrückt. Der andere Spalt kann entweder ohne Einsätze, z. B. als Kondensorlinse oder mit Polschuhen als Objektiv- oder Projektionslinse verwendet werden. Im letzten Falle wird, um das Auspumpen nicht zu erschweren, erst ein Zwischenstück mit mehreren im Kreis angeordneten axialen Lüftungsbohrungen eingeschraubt. Dieser „Polschuhträger" besteht entsprechend dem Innenrohr der Spulenkapselung aus drei miteinander fest verbundenen ringförmigen Teilen, zwei äußeren Eisenteilen und dem inneren Messingteil, und trägt ein ebenfalls durchgehendes Außengewinde und Innengewinde. Erst in das innere Feingewinde werden die eigentlichen Polschuhe eingeschraubt, unter Zwischenlegung von Abstandsstücken und Blenden aus Messing. Durch die letzteren werden bei starken Öffnungsfehlern der Polschuhe die Randstrahlen in verschieden hohem Maße ausgeblendet. Bei den Messungen der vorliegenden Arbeit waren die Polschuhe durchweg aus schwedischem Holzkohleneisen, und zwar auf der einen Seite plan, auf der anderen Seite von der Bohrung aus mit einem Gesamtöffnungswinkel von 90° trichterförmig erweitert. Die Abrundung am lichten Durchmesser hatte im Querschnitt einen Radius von 1 mm. Im folgenden ist unter „Polschuhdurchmesser" (d_P) immer der lichte (engste) Durchmesser der Ringpolschuhe, unter „Polschuhabstand" (a_P) die Entfernung der einander parallel gegenüberstehenden Stirnflächen der Polschuhe verstanden. Bei den meisten Messungen waren die Polschuhe mit ihrer flachen Seite

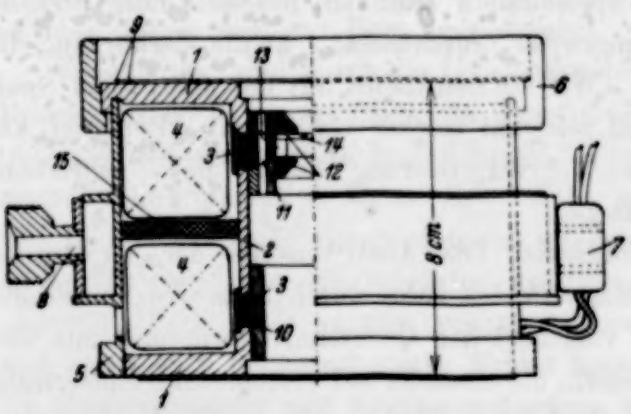


Fig. 1. Schnitt durch das magnetische Objektiv.

1. Abschlußteller aus Eisen. 2. Eisernes Innenrohr. 3. Spaltringe aus Messing. 4. Wicklungen. 5. Eisernes Außenrohr. 6. Anschlußmutter. 7. Anschlußklemme. 8. Wasserkühlung. 9. Dichtungsrippen. 10. Eiserner Spaltschluß. 11. Polschuhträger. 12. Polschuhe. 13. Abstandsring (Messing). 14. Blende (Messing). 15. Trennscheibe (Eisen oder Messing).

[1]) E. Ruska, ZS. f. Phys. **87**, 588, 1934.

einander zugewandt. Diese Lage ist im folgenden als normale Polschuhlage (NL) bezeichnet. Bei der umgekehrten Lage (UL) stehen sich die Trichter gegenüber. Eine bestimmte Kombination von Durchmesser und Abstand der Polschuhe ist kurz als Bruch d_p/a_p geschrieben, so daß der Zähler den Polschuhdurchmesser in mm, der Nenner den Polschuhabstand in mm bezeichnet.

Bei der ersten Spulenausführung wurden aus mehrfachen Gründen sowohl zwei Spalte wie zwei Wicklungen vorgesehen. Man ist so beispielsweise in der Wahl der Lage der Linse gegenüber den anschließenden Bauteilen des Elektronenmikroskops freier, es kann entweder der eine oder der andere Spalt magnetisch kurzgeschlossen werden. Solange die die Wicklungen trennende, in zwei Hälften abnehmbare Zwischenwand nicht aus permeablem Material besteht, ist es in erster Annäherung gleichgültig, ob man die eine, die andere oder beide Wicklungen zur Erzeugung des magnetischen Spannungsabfalls am offenen Spalt vom Strom durchfließen läßt. Bei den später dargestellten eingehenden Messungen zeigte sich allerdings je nach der benutzten Wicklung ein gewisser Unterschied im optischen Verhalten der Spaltlinse. Die Wicklung am offenen Spalt wird im folgenden als Spaltwicklung (Spw.), die am kurzgeschlossenen Spalt als Schlußwicklung (Schlw.) bezeichnet. Über die Verwendung der beschriebenen Spule als Doppelobjektiv (Ersatz des Objektivrevolvers des normalen Mikroskops) vgl. die angezogene Arbeit Anm. 2, S. 91.

Dimensionierung. Die Abmessungen des Eisenpanzers wurden auf Grund von Erfahrungen gewählt, die mit ähnlichen Spulen für Kathodenstrahloszillographen vorlagen. Die Eisenpanzerung hat den Zweck, den magnetischen Fluß möglichst ohne magnetischen Spannungsabfall (Ampere-Windungen, AW) von Polschuh zu Polschuh zu leiten. Da gleichmäßige Kraftliniendichte rings um die Wicklung anzustreben ist, kann die Wandstärke des Eisenpanzers im Interesse der Gewichtsersparnis nach außen abnehmen, weil infolge der größeren Kreisumfänge der Querschnitt immer noch genügend groß bleibt. Die Wandstärke von 4 mm im Innenrohr (lichter Durchmesser 34,5 mm) hat sich durch die Versuche als durchaus genügend erwiesen. Die Wicklung wurde so dimensioniert, als entspräche das Magnetfeld in seiner optischen Wirkung dem Feld eines linearen Kreisleiters vom lichten Durchmesser der Polschuhe. Diese Annahme wurde ebenfalls durch die später mitgeteilten Versuchsreihen innerhalb weiter Grenzen bestätigt. Für die Spulendurchflutung (Strom · Windungszahl) gilt die Beziehung

$$Jw = 220{,}3\, f_{Sp} \sqrt{E + \frac{E^3}{1000}} \sqrt{\frac{d}{f}} \qquad (1)$$

(J = Strom in Amp., w = Windungszahl, E = Strahlspannung in kV, f = Brennweite in cm), die aus der früher[1]) abgeleiteten durch vereinfachte Schreibweise hervorgeht. Dabei bedeutet f_{Sp} einen Spulenformfaktor, der die Abweichung des Spulenfeldes vom Feld eines linearen Kreisleiters vom Durchmesser d (cm) berücksichtigt. Für den linearen Kreisleiter ist daher $f_{Sp} = 1$. Es ergibt sich folglich ein und dieselbe maximale Spulendurchflutung für verschiedene Verwendung der Spule, wenn nur immer das Verhältnis d/f des Ersatzdurchmessers zu der geforderten kleinsten Brw. (die ohne Stromwärmeüberlastung der Spule erreichbar sein soll) dasselbe sein kann. Ein Verhältnis $d/f = 1$ schien für die Verwendung als Kondensorspule (Durchschnittswert von f etwa 4 cm; lichter Spulendurchmesser, der als Ersatzdurchmesser d angesetzt werden kann, ohne Polschuhträger ebenfalls ungefähr 4 cm), sowie als Objektiv- und Projektionsspule ($f \approx d \approx 0{,}4$ cm) zu genügen. Die untere Grenze der notwendigen Spulendurchflutung ergab sich so für 80 kV Strahlspannung zu 2000 AW.

B. Gegenstand der Messungen und Durchführung der Meßreihen.

1. Bildort und Abbildungsmaßstab.

Objektivverschiebung. Die Messungen über Brw. und Hauptebenenlage für Magnetspulen erforderten eine Verschiebung des beobachteten

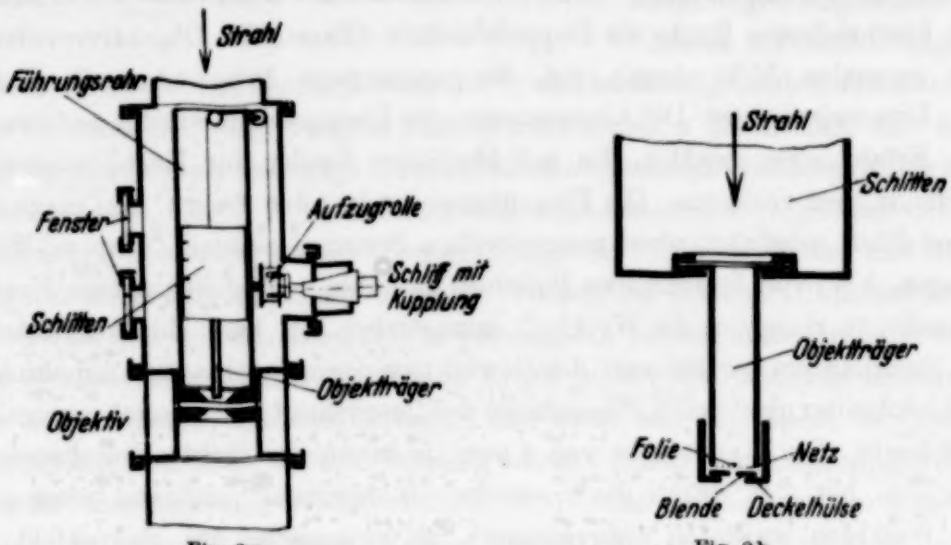


Fig. 2a. Fig. 2b.

Schnitt durch die Objektverschiebung.

Objekts längs der optischen Achse während des Betriebes der Elektronenstrahlröhre. Diesem Zweck diente eine besondere Kammer, die vor dem Objektiv bzw. der untersuchten Spule eingebaut war (Fig. 2). Innerhalb dieser mit Beobachtungsfenstern versehenen zylindrischen

[1]) E. Ruska u. M. Knoll, ZS. f. techn. Phys. **12**, 394, 1931.

Kammer saß zentrisch in einem Gewinde des Objektivs ein mit Millimeterteilung versehenes Führungsrohr (FR.) für den Objektschlitten. Der Objektschlitten — ein kurzes im FR. gleitendes Rohr — hatte Zentimeterteilung, deren relative Lage zur Millimeterteilung des FR. von außen durch die Beobachtungsfenster und durch Schlitze im FR. beobachtet wurde. Der Schlitten hing an zwei Fäden, die über Umleitrollen an dem von der Spule abgewandten Ende des FR. zu einer Aufzugsrolle auf der Außenseite des objektivseitigen Rohrendes liefen.

Die Aufzugsrolle wurde von außen über einen konischen Drehschliff bis zur gewünschten Stellung des Objekts gedreht. Der Schliff trug am inneren (im Vakuum befindlichen) Ende zwei konische Stifte, die nach Art einer Klauenkupplung in zwei Löcher der Aufzugsrolle griffen. Voll- und Hohlschliff wurden als Ganzes mittels Überwurfmutter und Gummidichtung auf einen zur Strahlachse senkrechten Stutzen an der Kammer aufgeschraubt, wodurch die Kupplung und Dichtung erreicht war.

Die eigentlichen Objektträger (Fig. 2b) waren in das objektivseitige Ende des Objektschlittens bzw. seiner Verlängerung eingeschraubt. Eine der Ausführungen gestattete es, mit dem Objekt durch die Polschuhe (mit Durchmessern bis herunter zu 2 mm) hindurchzufahren und sie so vollständig auszumessen. Sie bestand aus einem feinen Messingröhrchen (Außendurchmesser = 1,8 mm, Innendurchmeseer 1,2 mm) mit einer Deckelhülse, um das Objekt zu halten.

Meßobjekt. Als geeignetstes Objekt für genaue Größenmessungen erwies sich nach verschiedenen Vorversuchen folgende Kombination. Auf einer Kreisblende liegt ein feinmaschiges, schwer schmelzbares Netz (Molybdän, Maschenweite 0,14 mm, Drahtdurchmesser 0,03 mm), auf diesem ein kleines Stück Folie (Aluminium, Dicke 0,8 μ), und zwar soll letzteres überall *innerhalb* der Kreisblende liegen. Bei der oben erwähnten Ausführungsform hatte die kleinste verwendete Objektblende eine Bohrung von nur 0,3 mm. Blende, Netz und Folie wurden in die Deckelhülse eingebracht und über das Trägerröhrchen geschoben. Die Objekte werden vom Kathodenstrahlbündel durchstrahlt und auf einem Leuchtschirm mit Millimeterteilung durch die Spule abgebildet.

Die Folie hat dabei die Aufgabe, die das Objekt mit geringer Apertur senkrecht treffende Strahlung diffus zu zerstreuen, so daß eine wenig tiefenscharfe Abbildung[1]) der unter der Folie liegenden Netzdrähte

[1]) Vgl. hierzu auch F. Wolf, Ann. d. Phys. IV, **83**, 854, 1927. Dort wird die erstrebte Bildeinstellgenauigkeit durch Verwendung eines Hohlstrahls (Kegelmantel) erreicht.

zustande kommt. Der Geschwindigkeitsverlust innerhalb 0,8 μ Al beträgt bei den Spannungen der Meßreihen von 60 und 40 kV etwa 470 V bzw. 530 V, ist also zu vernachlässigen. Obwohl die Folie schon vollständig diffus zerstreut, läßt sie bei 60 kV noch 90% der Stromdichte durch und erzeugt dabei praktisch keinen Geschwindigkeitsverlust, ein Umstand, der sie zu dem gewollten Zweck außerordentlich geeignet macht. Die Genauigkeit der Bildeinstellung wurde in der Meßanordnung der Fig. 3 geprüft ($b = 7{,}2$ cm, $b' = 65{,}4$ cm), wobei das Bild mit und ohne Folienbeobachtung eingestellt wurde. Dazu bedeckte die Folie die eine Hälfte einer Blende von etwa 3 mm Durchmesser. Aufgeschrieben wurden die beiden Grenzwerte sowohl des Spulenstroms J wie der Bilddurchmesser y', jenseits derer ein Unschärferwerden des Bildes ohne übermäßig anstrengende Beobachtung festzustellen war. Es ergab sich (Mittelwerte aus mehreren Messungen):

Fig. 3. Anordnung bei den Messungen mit der eisenlosen Spule (schematisch).

Ohne Folie	Mit Folie
4,3 Amp. $< J <$ 4,6 Amp.	4,38 Amp. $< J <$ 4,42 Amp.
21,6 mm $< y' <$ 24,8 mm	23,6 mm $< y' <$ 23,8 mm
oder	
$J =$ 4,45 Amp. $\pm$ (0,15 Amp. $=$ 3,4%)	$J =$ 4,40 Amp. $\pm$ (0,02 Amp. $=$ 0,46%)
$y' =$ 23,2 mm $\pm$ (1,6 mm $=$ 6,9%)	$y' =$ 23,7 mm $\pm$ (0,1 mm $=$ 0,42%)

Die richtige Brennweiteneinstellung der Spule (Spulenstrom) und die zugehörige Bildgröße ließ sich also um etwa eine Größenordnung genauer eingrenzen als ohne Verwendung der Folie. Die so erreichte Erhöhung der Meßgenauigkeit war für das Ziel dieser Arbeit entscheidend wichtig.

Ausgemessen wird auf dem Leuchtschirm der Durchmesser des Bildes der Kreisblende. Die Folie soll sich deshalb nicht über den Rand der Blende hinaus erstrecken, da sonst, besonders wenn das Drahtnetz und damit die Folie nicht ganz dicht auf dem Blendenrand aufliegt (was schwer sicher zu vermeiden ist), Folien- und Netzteile außerhalb des Blendenrandes mit abgebildet werden, von denen diffuse Elektronenstrahlen noch durch das Objektiv kommen. Der Durchmesser des Bildes ist dann etwas größer, als dem Durchmesser der Blende entspricht, und — statt kreisrund — unregelmäßig (zackig) begrenzt. Man kann in diesem Fall zwar, statt das Netz und damit den dem Netz zugewandten Blendenrand abzubilden, den anderen (objektivseitigen) Blendenrand abbilden, was dann erreicht

ist, wenn das Bild genau kreisrund begrenzt erscheint. Als Dingort ist dann natürlich der Ort des objektseitigen Blendenrandes zu nehmen. Erfahrungsgemäß war indessen die erstbeschriebene Einstellung auf das Netz genauer.

Meßschirme. Die Bilder wurden ausgemessen auf metallenen Meßschirmen mit Millimeterteilung. Es erwies sich dabei als unzweckmäßig, die Zentimeterstriche von den Millimeterstrichen durch verschieden starkes Eingravieren zu unterscheiden, da selbst sehr große Dicken- und Tiefenunterschiede in den Strichen nach Aufbringen der Leuchtsubstanz im Fluoreszenzlicht kaum zu unterscheiden waren. Es wurden daher die Striche gleichmäßig gezogen, aber jeder zehnte Teilstrich durch kräftiges Ankörnen etwa alle 5 mm punktiert.

Die eine Hälfte des Schirms senkrecht zu den Teilstrichen wurde so dicht mit Leuchtsubstanz bedeckt, daß keine Teilstriche mehr zu sehen waren, die andere Hälfte dagegen so schwach, daß die Teilstriche, in denen die Substanz dichter lag, heller auf dunklerem Grund erschienen. Die dicht bedeckte Hälfte diente dazu, das Bild scharf einzustellen, was auf der anderen Schirmhälfte durch die Teilstriche und die relativ geringe Helligkeit sehr erschwert war. Der Schirm konnte von außen durch einen in der Abschlußplatte parallel zum Strahl sitzenden konischen Drehschliff so geschwenkt werden, daß das runde Leuchtbild gleichmäßig auf beiden Schirmhälften lag. Es wurde so beobachtet, daß die Teilstriche senkrecht auf den Beobachter zu liefen, um eine genaue Ablesung (bis zu $^2/_{10}$ mm) zu gewährleisten. Aufgebracht war Calciumwolframat, das in Alkohol aufgeschwemmt auf den Schirm gegossen wurde, wodurch sich große Gleichmäßigkeit auch bei dünnstem Belag ergab. Beobachtet wurde durch ein Bleiglasfenster schräg von der Seite des Strahles her.

Außer dem meist allein verwendeten Meßschirm auf der Abschlußplatte der Apparatur konnten für die Bestimmung der Hauptebenen zwischen Spule und Abschlußplatte in verschiedener Entfernung von dieser noch zwei andere Meßschirme eingeschaltet werden. Sie waren durch verschieden lange Drahtbügel so mit einem Drehschliff verbunden (Bügel senkrecht zur Schirmfläche und Schliffachse unter geringem gegenseitigem Winkel, Drehschliff senkrecht zur Strahlachse), daß sie in der Richtung der Teilstriche und quer zum Strahl in diesen eingeschwenkt werden konnten. Durch einen auf dem Schliff sitzenden, von außen in der Achsenrichtung des Schliffes längs verstellbaren Federkörper konnten beide Schirme auch quer zu ihren Teilstrichen verschoben werden, was die Ablesung erleichtert, da man die eine Bildbegrenzung mit einem Teilstrich zur Deckung

bringen kann. Dasselbe ließ sich bei dem Hauptschirm durch Schwenken um den Drehschliff erreichen.

2. *Strahlspannung und Spulenstrom.*

Hochspannungsanlage. Die hohe Gleichspannung (10 bis 100 kV) zur Erzeugung des Elektronenstrahls wurde durch einen Transformator (220/50000 V), zwei Hochvakuumglühventile in Spannungsverdopplungsschaltung und Kondensatoren (2 mal 0,01 μF) erzeugt. Bei den Versuchen über Öffnungsfehler wurde die zwischen Hochspannung und Erde liegende Beruhigungskapazität auf 0,0275 μF vergrößert. Als Elektronenquelle diente das von Knoblauch für den Kathodenstrahloszillographen entwickelte *Metallentladungsrohr*[1]) [2]).

Spannungsmessung. Der Abstand einer parallel zum Entladungsrohr zwischen Hochspannung und Erde liegenden Kugelfunkenstrecke (Kugeldurchmesser 10 cm) wurde auf den gewünschten Spannungswert eingestellt. Um immer wieder dieselbe Einstellung sicher zu erzielen, wurden für die Spannungen zwischen 20 und 70 kV von 10 zu 10 kV genau planparallele Abstandsstücke in Zylinderform (Durchmesser 6 cm) aus Elektron angefertigt. Der Haltestift der einen Kugel war in einer Hülse verschiebbar. Das geringe Gewicht der Abstandsstücke ermöglichte eine sehr empfindliche Einstellung mit der Hand. Da Temperatur- und Barometerstand nie stark vom Normalfall (20° C, 760 mm Hg) abwichen, konnte auf eine Korrektur verzichtet werden, dies um so mehr, als bei den meisten Meßreihen nur Konstanz der Überschlagsspannung während der Meßreihe, nicht aber Übereinstimmung des Absolutwertes für eine genaue Auswertung verlangt werden mußte. Die Meßgenauigkeit von Kugelfunkenstrecken beträgt mindestens ± 2%. Die Distanzstücke wurden nach der Eichkurve von Weicker[3]) wie folgt dimensioniert:

Gleichspannung kV	Schlagweite mm
20	6,0
30	9,3
40	12,6
50	16,1
60	19,9
70	23,8

[1]) M. Knoll, H. Knoblauch u. B. von Borries, Elektrot. ZS. **51**, 966 —970, 1930. — [2]) H. Knoblauch, Dissertation, Techn. Hochsch. Berlin 1933; Verlag d. Vereinigung der Elektrizitätswerke e. V. — [3]) Mitt. d. Hermsd.-Schomb. Isol. G. m. b. H., Heft 31, 1927.

Ob am Entladungsrohr die gewünschte Spannung, auf die die Funkenstrecke eingestellt wurde, vorhanden war, wurde kontrolliert durch Einlegen eines Trenntasters zwischen der Spannungszuführung der Röhre und der nichtgeerdeten Meßkugel. Der Taster bestand aus einem federnden Bügel, der durch Zug mit der Hand an einem senkrecht am Bügel hängenden Hartpapierrohr auf den Gegenkontakt herabgezogen wurde. Die Ausschaltung erfolgte selbsttätig durch die Federkraft des Bügels, die Meßstrecke war daher normalerweise nicht eingeschaltet.

Zum Betrieb der Spulen diente, um von raschen periodischen Netzschwankungen (chromatische Abbildungsfehler) unabhängig zu sein, eine Akkumulatorenbatterie von etwa 40 Volt. Jede der beiden Spulenwicklungen erhielt 900 Windungen bei einem Drahtdurchmesser von 0,8 mm.

Strommessung. Der Spulenstrom wurde durch zwei Regelwiderstände verändert. Der eine lag mit seinen festen Enden an der Akkumulatorenbatterie als Spannungsteiler. Die variable Gleichspannung für die Spule wurde von ihm abgenommen, wobei der zweite Regelwiderstand parallel zur Spule eine Feineinstellung ermöglichte. Diese Feineinstellung war notwendig, um die genaue Bildeinstellungsmöglichkeit durch die Folie ausnutzen zu können. Gemessen wurde der Spulenstrom mit einem Präzisionsgerät (innerer Widerstand 10 Ohm).

3. *Durchführung der Meßreihen.*

Alle Messungen über Brw. und Stromdurchflutungen der Spulen (Bildgröße und Spulenstrom) geschahen in der gleichen Weise: Nach dem Einschalten der Spannung durch Erregung des Transformators und nach Zünden des Elektronenstrahlrohrs durch Öffnen des Lufteinlaßventils (Leybold-Ventil) wurde die Spannung am Rohr durch Verändern der Transformatorerregung und der Luftzufuhr zur Röhre so einreguliert, daß die gewünschte Spannung bei möglichst geringem Röhrenstrom ungefähr vorhanden war. Der Röhrenstrom betrug nur 0,2 bis 0,5 mA, um die Inhomogenität der Strahlen infolge der Welligkeit der Gleichspannung klein zu halten. Das Objekt wurde durch den Drehschliff des Schlittenaufzugs auf die gewünschte Entfernung von der Spule gebracht dann wurde das Bild durch den Spulenstrom eingestellt und dieser abgelesen. Durch den Trenntaster wurde geprüft, ob die Röhrenspannung unter oder über der eingestellten lag (kein Unterschlag bzw. Überschlag). Bei zu niedrigem Spannungswert wurde der abgelesene Spulenstrom unterstrichen,

bei zu hoher Spannung überstrichen. Nach entsprechender Nachregelung der Spannung durch das Luftventil oder den Transformator erfolgten weitere Ablesungen. Auf diese Weise konnte der Spulenstrom relativ rasch auf unter 1% seines Wertes eingegrenzt werden. Das restliche Intervall wurde halbiert. Dasselbe Verfahren wurde nach Verändern der Objektentfernung für den nächsten Meßpunkt wiederholt. Jede solche Meßreihe wurde bei verschiedenen Röhrenspannungen — meist bei 40 und 60 kV — aufgenommen. Diese beiden Meßreihen wurden für jede Spulenform (Kombination eines Polschuhdurchmessers mit einem Polschuhabstand) gemacht.

C. Bestimmungsmethoden und Meßergebnisse. Theorie des magnetischen Objektivs.

1. Festlegung und Bezeichnung häufig gebrauchter Begriffe.

Brennweiten und Feldlänge. In den folgenden Abschnitten wird von *großen, mittleren und kleinen Brw.* gesprochen, wenn die aus Spulenfeld und Elektronengeschwindigkeit sich ergebende Brw. von *höherer* Größenordnung als die axiale Ausdehnung des Spulenfeldes ist, bzw. wenn sie nur *größer* (aber nicht von höherer Größenordnung) ist als die halbe Feldlänge, bzw. wenn sie kleiner ist als diese. Nur im ersten Falle ist das Spulenfeld „kurz" im Sinne der in früheren Arbeiten benutzten Bezeichnung. Unter *Feldlänge* (vgl. z. f. Fig. 4) soll die Achsenstrecke verstanden sein, innerhalb der die Feldstärke auf der Spulenachse $\mathfrak{H}(z)$ größer als 10% der maximalen Feldstärke in der Spulenmitte ist. Beim linearen Kreisleiter ist z. B. diese Feldlänge etwas kleiner als der doppelte Kreisdurchmesser. Hinsichtlich der Brennweite interessieren besonders die quadratischen Werte der Achsenfeldstärken. Innerhalb der Feldlänge sinkt die Kurve für $\mathfrak{H}^2(z)$ also auf 1% ab. Die bestimmten Integrale der Kurven für $\mathfrak{H}(z)$ und $\mathfrak{H}^2(z)$ längs der ganzen optischen Achse sind für die folgenden Betrachtungen wesentlich.

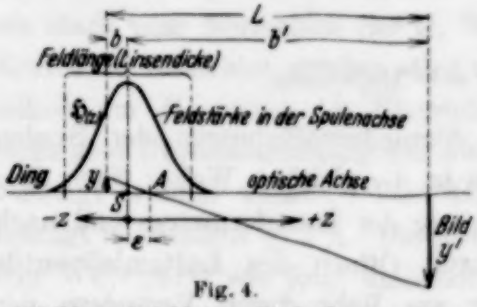


Fig. 4.
Abbildung bei kleiner Spulenbrennweite.

Achsenpunkte (vgl. z. f. Fig. 5). Zum Unterschied von der optischen Ding- und Bildweite a bzw. a' (Entfernung Ding–Dinghauptebene bzw.

Bild–Bildhauptebene[1]) sind die geometrischen Ding- und Bildabstände mit b bzw. b' bezeichnet. Der an sich beliebige ausgezeichnete Achsenpunkt, von dem ab diese Abstände gerechnet werden, ist bei der eisenlosen Spule in der Mittelebene der Spulenwicklung, bei dem magnetischen Objektiv in der Mitte der beiden Polschuhe angenommen. Von diesem Symmetriepunkt S ist der Abbildungspunkt A zu unterscheiden, der die Strahllänge

$$L = b + b' \qquad (2)$$

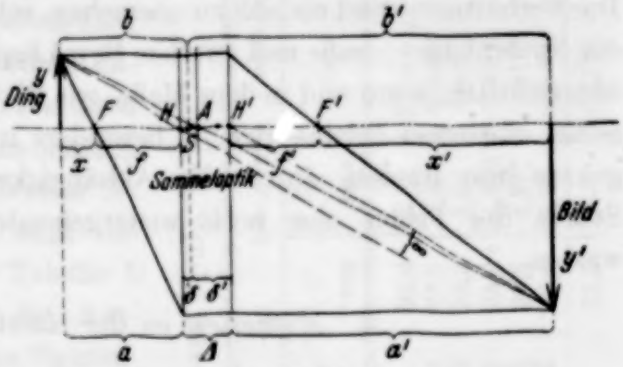


Fig. 5.
Brennweiten und Hauptebenen einer Sammeloptik.

zwischen Ding und Bild und damit auch den Abstand zwischen Ding- und Bildhauptebene im Abbildungsverhältnis

$$\beta' = \frac{y'}{y} \qquad (3)$$

teilt (y und y' Ding- bzw. Bildabmessung). Der Abstand zwischen S und A ist

$$\varepsilon = \frac{b' - \beta' b}{1 + \beta'}. \qquad (4)$$

Er ist positiv, solange A zwischen S und Bild liegt. Die Lage der Hauptebenen wird durch die Entfernungen δ und δ' von S angegeben, ihr gegenseitiger Abstand Δ beträgt $\delta + \delta'$.

Während das Magnetfeld einer eisenlosen Spule seine *Feldgeometrie*, d. h. die Feldrichtung in jedem einzelnen Raumpunkt unabhängig von der Stärke des Feldes beibehält, geht diese Unabhängigkeit durch das Einbringen von ferromagnetischem Material in den Feldbereich verloren. Mit der Stärke des Feldes ändert sich bei der eisengekapselten Spule auch die Feldgeometrie wegen der Abhängigkeit der Permeabilität von der Feldstärke. Die Untersuchung der elektronenoptischen Eigenschaften jeder

[1]) Unter Bildhauptebene wird diejenige achsensenkrechte Ebene verstanden, die durch den Schnittpunkt eines vom Ding kommenden achsenparallelen Strahls mit der Rückwärtsverlängerung des zugehörigen durch den bildseitigen Brennpunkt gehenden Strahls festgelegt ist. Entsprechend ist die Dinghauptebene definiert. Die Schnitte der Hauptebenen mit der Achse ergeben die entsprechenden Hauptpunkte.

Spule erfordert eine Variation der Stärke des Spulenfeldes wie der Geschwindigkeit der abbildenden Elektronen.

Durch die Veränderung jeder dieser Größen ergeben sich andere Brw. Die Verhältnisse sind einfach zu übersehen, solange Ding und Bild außerhalb des Spulenfeldes (große und mittlere Brw.) liegen. Sie werden etwas weniger übersichtlich, wenn und in dem Maße, wie Bild oder Ding in den Feldbereich selbst einrücken (kleine Brw.). Besonders im letzten Falle ist bei eisengekapselten Spulen durch die Abhängigkeit zwischen Geometrie und Stärke des Feldes eine noch weitergehende Unübersichtlichkeit zu erwarten.

2. *Meßreihen an der eisenlosen Spule.*

Meßspule und linearer Kreisleiter. Es wurden zunächst vor den Messungen am magnetischen Objektiv einige aus der Theorie zu fordernde Gesetzmäßigkeiten eisenloser Spulen durch den Versuch sichergestellt. Die verwendete Spule hatte bei einer Höhe h des Wicklungsquerschnittes von 4 cm und einer Wicklungsbreite von 2,75 cm einen mittleren Wicklungsdurchmesser von 12,25 cm und besaß 550 Windungen. Wegen der relativ geringen Abmessungen des Wicklungsquerschnittes gegenüber dem mittleren Wicklungsdurchmesser kann diese Spule praktisch als linearer Kreisleiter angesehen werden. Der Spulenformfaktor wurde nach der exakten Gleichung für die Feldstärke $\overset{\square}{\mathfrak{H}}(z)$ auf der Achse einer Spule mit rechteckigem Wicklungsquerschnitt (z = axiale Entfernung von der Spulenmitte, r_a = Außenradius, r_i = Innenradius der Wicklung)

$$\frac{\overset{\square}{\mathfrak{H}}(z)}{\overset{\square}{J}} = \frac{2\pi}{h\,(r_a - r_i)}\left[\left(z+\frac{h}{2}\right)\ln\frac{r_a+\sqrt{r_a^2+\left(z+\frac{h}{2}\right)^2}}{r_i+\sqrt{r_i^2+\left(z+\frac{h}{2}\right)^2}} - \left(z-\frac{h}{2}\right)\ln\frac{r_a+\sqrt{r_a^2+\left(z-\frac{h}{2}\right)^2}}{r_i+\sqrt{r_i^2+\left(z-\frac{h}{2}\right)^2}}\right] \quad (5)$$

graphisch auf die früher[1]) angegebene Weise bestimmt und zu $f_{Sp} = 1{,}01$ gefunden. Umgekehrt können daher die gemessenen Gesetzmäßigkeiten als solche des linearen Kreisleiters gelten.

Durch Bildstrommessung bei verschiedener Stromrichtung wurde geprüft, ob die senkrechte Komponente des Erdfeldes einen oberhalb der Meßgenauigkeit liegenden Einfluß auf den Spulenstrom hat. Dies war nicht der Fall.

---

[1]) E. Ruska u. M. Knoll, ZS. f. techn. Phys. **12**, 394, 1931.

Spulenstrom, Bildgröße und Strahlspannung. Zunächst wurde geprüft, ob der Spulenstrom mit der Strahlspannung genau in der theoretisch geforderten Weise anwächst. Gleichzeitig wurde dabei festgestellt, ob die Bildgröße auch dann von der Spannung unabhängig bleibt, wenn das Bild sich bereits im Spulenfeld befindet. Fig. 3 zeigt die Anordnung beim Versuch. Tabelle 1 gibt die Meßergebnisse und die Auswertung für drei verschiedene Spulenstellungen innerhalb der Strahllänge wieder.

Aus der Tabelle ergibt sich Unabhängigkeit von der Spannung sowohl für die Bildgröße wie auch für den *relativen Spulenstrom*

$$J_r = \frac{J}{\sqrt{E + \frac{E^2}{1000}}}, \qquad (6)$$

und zwar auch dann, wenn das Ding sich bereits im Feld befindet. Die Konstanz des relativen Spulenstroms (im Gebiet der klassischen Geschwindigkeiten hat er den Wert $J_r = \frac{J}{\sqrt{E}}$) ist gleichbedeutend mit gleicher Bahnkrümmung bei allen Strahlspannungen an den einzelnen Orten des Magnetfeldes. Der Verlauf jedes Einzelstrahles ist dann von der Spannung unabhängig. Daraus folgt die unveränderte Lage der optischen Hauptebenen und daraus weiter die Konstanz der Brw. sowie der Bildgröße und damit des Abbildungsmaßstabes, wie es wiederum durch die Messungen bestätigt wird.

Tabelle 1. Bildgröße und Spulenstrom bei der eisenlosen Spule.

E kV	$\sqrt{E + \frac{E^2}{1000}}$	$b = 20{,}3$ cm; $b' = 52{,}3$ cm				$b = 13{,}5$ cm; $b' = 59{,}1$ cm				$b = 7{,}2$ cm; $b' = 65{,}4$ cm			
		y' mm	J Amp.	J_r	$\pm$ % M	y' mm	J Amp.	J_r	$\pm$ % M	y' mm	J Amp.	J_r	$\pm$ % M
20	4,517	7,8	2,77	0,3925	+ 0,92	12,6	2,10	(0,465)	— 0,44	23,6	2,82	(0,6244)	+ 0,65
30	5,559	7,8	3,07	0,3850	— 1,00	12,7	2,52	0,4535	— 0,22	23,6	3,43	0,6170	— 0,32
40	6,450	7,8	3,37	0,3892	— 0,07	12,6	2,93	0,4545	— 0,22	23,5	3,94	0,6110	— 0,39
50	7,246					12,6	3,29	0,4545	— 0,22	23,5	4,425	0,6106	— 0,16
60	7,975					12,7	3,65	0,4575	+ 0,44	23,6	4,88	0,6120	+ 0,24
70	8,656					12,6	3,97	0,4585	+ 0,66	23,6	5,32	0,6145	
Mittelwert M		7,8	—	0,3889	—	12,67	—	0,4555	—	23,57	—	0,6130	—

Brennweite und Hauptpunkte des Spulenfeldes. Die Lage der Hauptebenen (Hel.) zum Spulenfeld und damit der genaue Absolutwert der Brw. läßt sich indessen aus diesen Messungen noch nicht bestimmen. Die Bestimmung der Brw. unter Berücksichtigung der Hel. wird besonders dann erforderlich, wenn Ding- und Bildweite nicht mehr groß gegen die Feldlänge sind (mittlere und kleine Brw.). Es ist dann die Voraussetzung der von Busch[1]) gegebenen Ableitung für die Beziehung zwischen Spulenfeld und Brw. („kurzes" Spulenfeld) nicht mehr zutreffend, so daß sich die Frage nach der Größe der Abweichung von der Spulenberechnungsformel erhebt.

Zur genauen Bestimmung der Beziehung zwischen Spulenfeld und Brw. in dem durch diese Gleichung nicht erfaßten Gebiet der mittleren und kleinen Brw. wurde erstmals der Versuch gemacht, den exakten Wert der Brw. nach bekannten optischen Methoden ohne Vernachlässigung der „Linsendicke" zu ermitteln. Es muß damit auf die Existenz zweier getrennter Hauptebenen (vgl. Fig. 5) eingegangen werden. Da in der Optik die Definition der Hel. rein geometrisch ist, müssen sich auch innerhalb des Magnetfeldes von Spulen zwei Ebenen experimentell festlegen lassen, die dieser geometrischen Definition entsprechen. Da durch das Magnetfeld keine Beschleunigung der Elektronen erfolgt, die Strahlen also auf beiden Spulenseiten gleich schnell sind (d. h. gleicher Brechungsindex vor und hinter der Spule), so sind die Hauptpunkte auch gleichzeitig Knotenpunkte des Systems.

Optische Methoden der Brennweitenbestimmung. Die meisten der in der Optik gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der Brw. bzw. der Hel. lassen sich — zum Teil grundsätzlich, zum Teil wegen experimenteller Schwierigkeiten — in unserem Falle nicht anwenden. Ein Teil dieser Methoden verlangt zuerst eine Brennpunktsbestimmung. Hierfür fallen alle Methoden aus, die die Betrachtung eines unendlich fernen Dinges (Stern) zur Voraussetzung haben. Der — auch in der Optik bei kleinen Brw. übliche — Ersatz durch die Beobachtung eines Dinges in endlicher Entfernung ist ungeeignet. Abgesehen von dem durch die endliche Entfernung verursachten Fehler wird auch eine genügend genaue Einstellung etwa auf die möglichst weit zu entfernende Strahlenquelle des Elektronenstrahlrohres infolge von schwer vermeidbaren Abbildungsfehlern nicht erreicht.

Wahl und Durchführung der Mehrfachabbildung. Die mit Rücksicht auf experimentelle Möglichkeiten geeignetste Methode schien die Messung der Vergrößerung bei zwei bzw. mehr verschiedenen Dingweiten zu sein.

[1]) H. Busch, Arch. f. Elektrot. **18**, 586, 1927.

Aus solchen Messungen lassen sich sowohl die Brw. wie die Hel. bestimmen, allerdings nur für große und mittlere Brw., wie später gezeigt wird. Die Methode verlangt insbesondere für die Festlegung der Hauptpunkte sehr genaue Messungen von Abbildungsmaßstab (Bild- und Dinggröße) und von Bild- und Dingort. Das beschriebene Meßverfahren (Objekt, Objektverschiebung, Meßschirme) wurde vornehmlich mit Rücksicht auf diese — sehr sorgfältig ausgeführten — Messungen entwickelt, lieferte dann aber auch bei den zahlreichen Meßreihen am magnetischen Objektiv genügend genaue Ergebnisse, ohne zu weit getriebene Sorgfalt während des Messens.

Bei der *praktischen Ausführung der Messungen* stellte es sich rasch als unzweckmäßig heraus, in Analogie zur Optik so vorzugehen, daß bei konstanter Brw. konjugierte Stellungen von Ding und Bild hergestellt und gemessen wurden (Bildgröße in verschiedener Entfernung von der Spule und zugehörige Dingorte). Die Konstanz der Brw. ist bei Glaslinsen naturgemäß gegeben, in unserem Falle aber erfordert sie das Konstanthalten sowohl des Spulenstromes wie der Strahlspannung. Genügend genaue Einstellungen, insbesondere des Dingortes, waren nicht zu erhalten, da Strahlspannung und Spulenstrom sich während der Einstellungen und der Beobachtung nicht genau genug konstant halten ließen. Die Messungen erfolgten deshalb in der bereits beschriebenen, auch bei allen späteren Meßreihen am magnetischen Objektiv angewandten Weise, daß lediglich bei konstanter Strahlspannung (durchweg bei 60 kV) die zur Abbildung verschieden entfernter Dinge notwendigen Spulenströme gemessen wurden. Um eine Kontrolle zu erhalten, wurden solche Meßreihen nicht nur bei zwei (wie es zur Bestimmung der Brw. und Hel. notwendig und hinreichend ist), sondern bei drei verschiedenen Abständen der Bildmeßschirme von der Spule gemacht. Dies erlaubte, durch Kombination der entsprechenden Meßpunkte aus je zwei Reihen die Brw. und Hel. für dieselbe Brw. (Spulenstrom) dreimal zu ermitteln und dadurch die Ergebnisse auf ihre Richtigkeit bzw. die Messungen auf ihre Genauigkeit zu prüfen.

Die Kurven der Fig. 6 geben die Meßergebnisse wieder. Außer den unmittelbaren Meßkurven $J = J(b)$ und $\beta' = \beta'(b)$ ist noch der Abstand ε zwischen S und A aus der Kurve für β' nach (4) ermittelt und eingetragen. Die ε-Kurven liegen für die drei Bildabstände gleich. Der Abbildungspunkt A wandert von $b \approx 15{,}5$ cm $\approx 5/4\, d$ ab erst langsam, dann rascher nach dem Bild zu. In der Nähe von $\varepsilon = 0$ setzt die Bestimmung eine zu große Genauigkeit von β' voraus. Daher ist hier ε nur gestrichelt eingetragen.

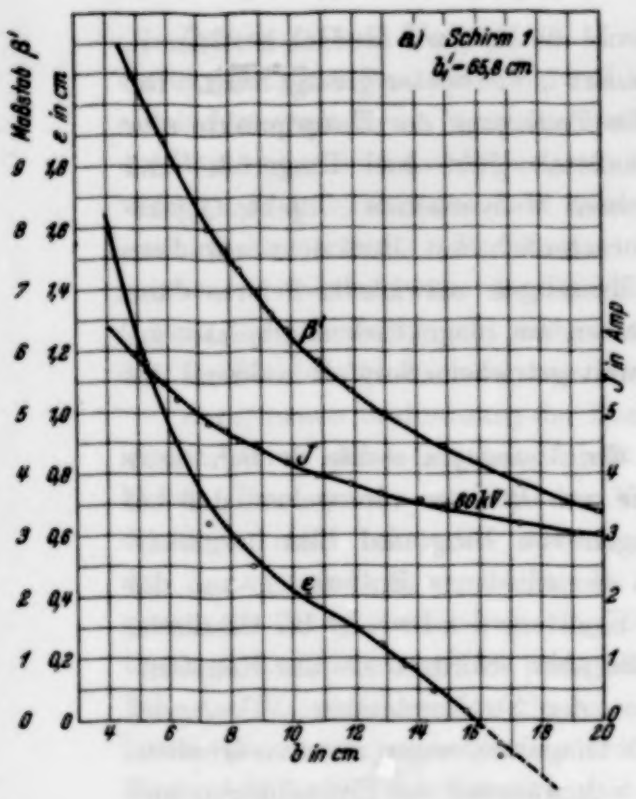


Fig. 6a.

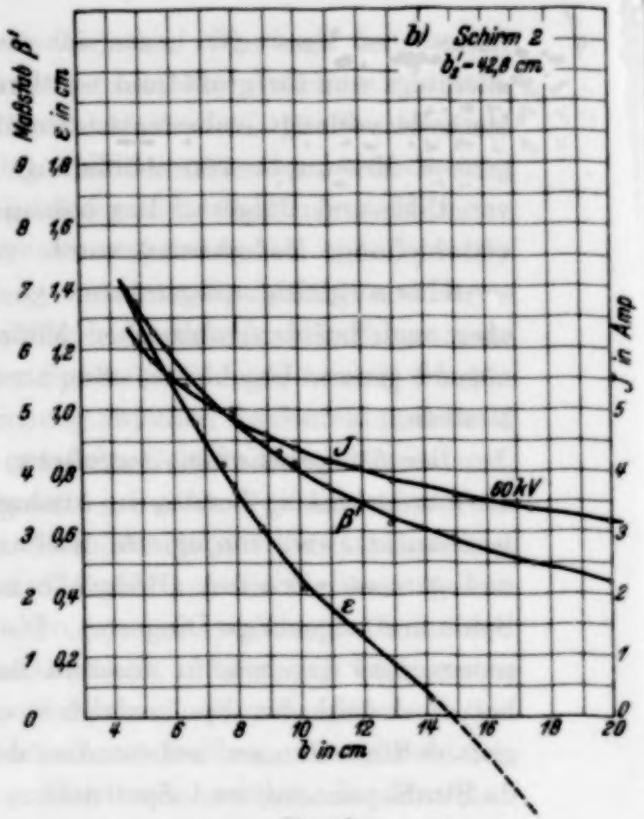


Fig. 6b.

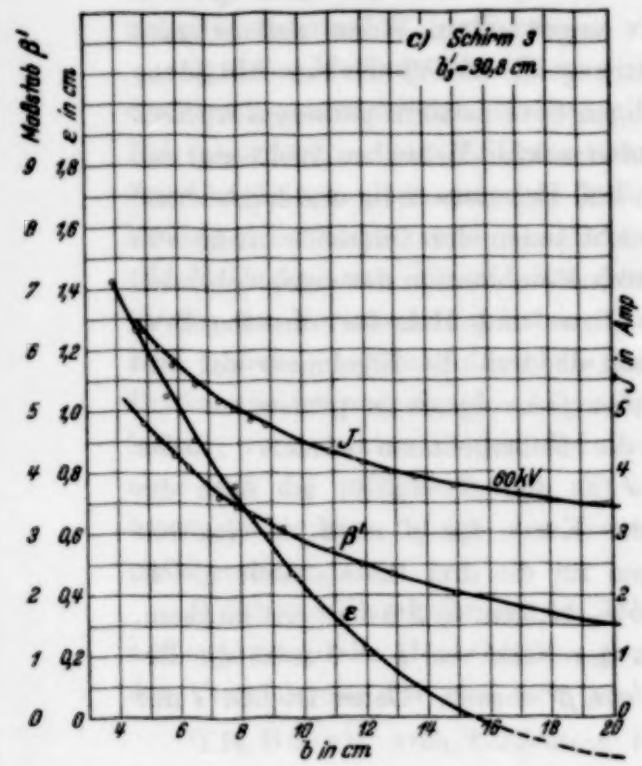


Fig. 6c.

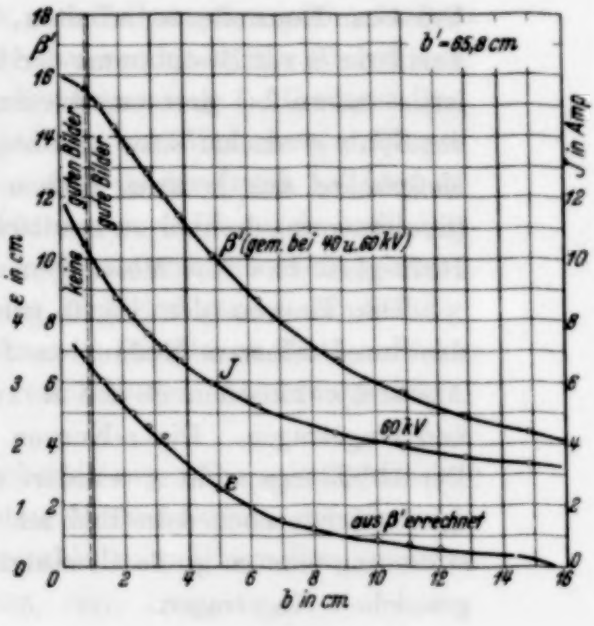


Fig. 7.

Fig. 6a bis c. Dreifachabbildung mit der eisenlosen Spule bei mittleren Brennweiten.

Fig. 7. Verhalten der eisenlosen Spule bei kleinen Brennweiten.

Für den am weitesten entfernt liegenden Bildschirm 1 wurde die Meßreihe so weit fortgesetzt (Fig. 7), bis keine scharfen Bilder mehr zu erhalten waren; lediglich Schärfe-Maxima traten noch auf. Bei weiterer Stromsteigerung erhält man — dies auch bei mittleren und großen Brw., sowie bei eisengekapselten Spulen — zweite (meist größere) Bilder, bei denen schon im Spulenfeld ein Zwischenbild liegt. Da ihre Schärfe sehr mangelhaft ist, wurden sie aus der Betrachtung ausgeschlossen. Die Kurve für β', die im Bereich großer b-Werte, wie zu erwarten, hyperbolisch mit abnehmendem b wächst, weicht für kleinere b immer mehr von der Hyperbel nach unten ab. Als kleinster Dingabstand, bei dem noch ein gutes Bild zustande kommt, ergab sich: $b = 0{,}8\,\text{cm} = 0{,}065\,d$. Durch die Lage dieses Punktes ergeben sich die folgenden weiteren ausgezeichneten Werte:

$$f^* = 4{,}2\,\text{cm} = 0{,}34\,d, \quad \varepsilon^* = 3{,}4\,\text{cm} = 0{,}28\,d,$$

$$J^* \cdot w = 207\,\sqrt{E - E^2/1000}\,\sqrt{d}\,\text{Amp. Wind.}\ (E \text{ in kV}),$$

wobei d immer der mittlere Wicklungsdurchmesser (bzw. der Durchmesser des gleichwertigen linearen Kreisleiters) in cm ist. Die Brw. ist dabei errechnet nach

$$f = \frac{L\beta'}{(1+\beta')^2}. \tag{7}$$

Der Gleichung entspricht die Annahme einer „dünnen Linse" im Abbildungspunkt. Die oben angegebenen Zahlenwerte sind für den linearen Kreisleiter kennzeichnende Festwerte, für andere (eisenlose) Spulenformen haben die Größen zwar andere, aber eindeutige, die Spulenform (Feldform) charakterisierende Werte. Es hat offenbar keinen Sinn, das Ding über den Symmetriepunkt hinaus in das Spulenfeld zu schieben, da dann — unabhängig von dem dabei aufzuwendenden Strom — kein deutliches Bild mehr entsteht. Eine genügend fehlerfreie Abbildung durch ein vom Ding aus *nur abklingendes* Feld scheint demnach nicht stattzufinden.

Zur *Berechnung der Brw. und der Hel.* wurden für eine beliebige (mittlere) Brw. — das ist, da die Spannung konstant gehalten war, bei einem bestimmten Spulenstrom — aus den Kurven für β' und J der Fig. 6 bei den drei Bildabständen b' die zugehörigen Werte von b und β' entnommen. Aus der Definition der Brw. und Hel. folgt:

$$f_{12} = \frac{b_1 - b_2}{\frac{1}{\beta'_1} - \frac{1}{\beta'_2}}; \quad f_{23} = \frac{b_2 - b_3}{\frac{1}{\beta'_2} - \frac{1}{\beta'_3}}; \quad f_{31} = \frac{b_3 - b_1}{\frac{1}{\beta'_3} - \frac{1}{\beta'_1}}, \tag{8}$$

$$\delta_{12} = \frac{b'_2 - b'_1 + \beta'_1 b_1 - \beta'_2 b_2}{\beta'_1 - \beta'_2} \quad \delta_{23} \text{ und } \delta_{31} \text{ entsprechend.} \tag{9}$$

$$\delta'_{12} = \frac{b'_2 \beta'_1 - b'_1 \beta'_2 + \beta'_1 \beta'_2 (b_1 - b_2)}{\beta'_1 - \beta'_2} \quad \delta'_{23} \text{ und } \delta'_{31} \text{ entsprechend.} \tag{10}$$

In der Tabelle 2 ist für fünf Werte des Spulenstroms die Brennweitenbestimmung durchgeführt. Der Vergleich der so berechneten Brennweitenwerte mit den ebenfalls angegebenen Werten $f_{d\,L}$, die man bei Annahme einer „dünnen" Linse im Abbildungspunkt nach (7) erhält, zeigt, daß die tatsächliche Brw. größer ist, als sie sich für eine dünne Linse ergibt[1]). Dies bedeutet, daß die Hauptpunkte „überschlagen" liegen, d. h. die Bildhauptebene liegt weiter vom Bild entfernt, als die Dinghauptebene. Eine solche überschlagene Hel. ist auch in der Optik — von Systemen aus einzelnen Glaslinsen her — durchaus bekannt.

Es wurde weiter versucht, die *Lage der Hauptebenen* durch Berechnung der Hauptpunktabstände δ und δ' vom Symmetriepunkt zu bestimmen. Die Berechnungsgleichungen (9) und (10) sind so aufgestellt, daß sich bei normaler (nicht überschlagener) Hel. positive Werte von δ und δ' ergeben; es liegt also ein positives δ nach dem Ding zu, ein positives δ' nach dem Bild zu. Was schon nach dem Aufbau der Gleichungen (Differenzen fast gleichgroßer Werte) zu erwarten war, bestätigte die Auswertung. Die Genauigkeit der Messungen von etwa $\pm$ 2% ist noch fast um eine Größenordnung zu gering, um genügend eingegrenzte δ-Werte zu erhalten, selbst wenn diese als Mittel aus den drei Kombinationen von je zwei Werten der Dreifachmessungen eingesetzt wurden. Lediglich die überschlagene Hel. zeigte sich auch hierdurch als gesichert. Alle berechneten Werte δ und δ' waren negativ. Die Streuung bei der Berechnung war aber etwa von gleicher Größe, wie die gesuchten Werte selbst, so daß eine eindeutige Abhängigkeit von der Brw. sich nicht ergeben konnte. Dagegen scheint der Abstand Δ der beiden Hauptebenen voneinander mit der Brw. zu wachsen.

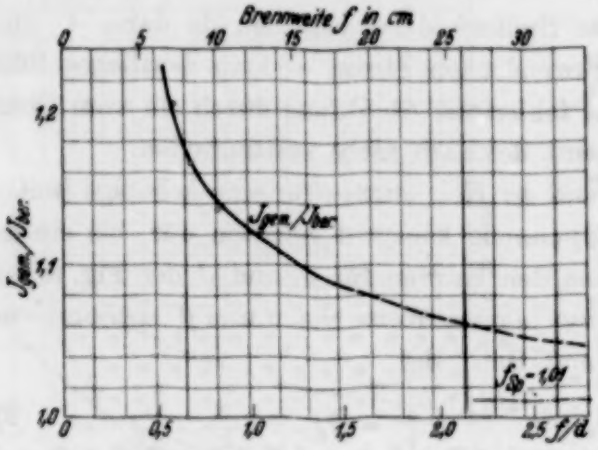


Fig. 8. Spulenstrom bei mittleren Brennweiten.

Brennweite und Spulenstrom bei mittleren und kleinen Brennweiten. Mit den nunmehr bekannten Werten der Brw. wurde die Dimensionierungsgleichung (1) geprüft.

[1]) Lediglich beim letzten (größten) Stromwert zeigt sich hiervon ein Abweichen. Dies erklärt sich durch zu ungenaue Bestimmung der optisch gemessenen Brw., da hier die drei Ausgangswerte von b schon so klein sind, daß die Brw.-Bestimmung unzulässig wird (vgl. das in Abschnitt C 3 Gesagte).

Tabelle 2.

Bestimmung von Brennweite und Hauptebenenlage.

J Amp.	Schirm	b' cm	b cm	β'	f cm		f_{dL} cm		$f - f_{dL}$ cm
3,5	1	65,8	14,25	4,58	$f_{12} = 13{,}13$	12,81	11,77	11,86	0,95
	2	42,8	16,30	2,67	$f_{23} = 12{,}54$		11,71		
	3	30,8	19,80	1,53	$f_{31} = 12{,}75$		12,10		
4,0	1	65,8	10,84	5,83	$f_{12} = 10{,}15$	10,08	9,57	9,52	0,56
	2	42,8	12,05	3,44	$f_{23} = 10{,}01$		9,57		
	3	30,8	13,55	2,27	$f_{31} = 10{,}07$		9,43		
4,5	1	65,8	8,68	7,10	$f_{12} = 8{,}27$	8,38	8,06	7,96	0,42
	2	42,8	9,45	$4{,}27_5$	$f_{23} = 8{,}48$		8,00		
	3	30,8	10,36	2,93	$f_{31} = 8{,}38$		7,81		
5,0	1	65,8	7,00	8,37	$f_{12} = 7{,}15$	7,25	6,94	6,95	0,30
	2	42,8	7,58	$4{,}98_5$	$f_{23} = 7{,}34$		7,01		
	3	30,8	8,28	3,38	$f_{31} = 7{,}26$		6,89		
5,5	1	65,8	5,80	9,48	$f_{12} = 5{,}32$	(6,05)	6,18	6,11	—
	2	42,8	6,16	$5{,}77_5$	$f_{23} = 6{,}75$		6,16		
	3	30,8	6,70	3,95	$f_{31} = 6{,}09$		5,98		

Bei den verwendeten Werten der Brw. war der Dingort noch so wenig innerhalb der Feldlänge, daß eine den Feldverlust berücksichtigende Korrektur unterbleiben konnte. Das Verhältnis des gemessenen Spulenstroms zu dem von der Gleichung verlangten $J_{gem.}/J_{ber.}$ ist über der Brw. in Fig. 8 aufgetragen. Die Abbildung zeigt, daß bereits bei einer Brw. von etwa dem doppelten Spulendurchmesser, also schon bei mittleren Brw., die tatsächlichen Stromwerte anfangen höher zu werden. Bei einer Brw. vom halben Spulendurchmesser beträgt die Erhöhung etwa 25% gegenüber der Gleichung. Die Kurve nähert sich mit steigenden b-Werten dem Grenzwert 1,01, der oben als Spulenformfaktor gefunden wurde.

Diejenige zusätzliche Stromerhöhung, die sich bei *kleinen* Brw. infolge des Wegfallens des Feldanteils jenseits des Dinges ergibt, läßt sich für den linearen Kreisleiter, also auch für die bei dem Versuch verwendete eisenlose Spule berechnen. Es gilt

$$\left(\frac{J_{kl\,B}}{J}\right)^2 = \frac{1}{1-\varrho}; \quad \varrho = \frac{1}{\pi}\left[\frac{\frac{2}{3}z_b}{(1+z_b^2)^2} + \frac{z_b}{1+z_b^2} - \arcsin\frac{1}{\sqrt{1+z_b^2}}\right], \quad (11)$$

wenn $J_{kl\,B}$ der bei kleinen Brw. notwendige Strom und z_b der auf den Radius des Kreisleiters bezogene Abstand des Dinges von der Kreisleiterebene (Symmetriepunkt einer Spule) ist. J ist dabei der Strom, der sich ohne Berücksichtigung des Feldverlustes jenseits des Dinges ergibt.

3. *Meßreihen an der Polschuhspule.*

Zweck der Messungen. Die Messungen an dem entwickelten magnetischen Objektiv sollten einerseits dessen Leistung quantitativ festlegen (optische Eichung), um bei seiner späteren Anwendung zu mikroskopischen Untersuchungen die optischen Verhältnisse möglichst gut wählen zu können. Es sollten andererseits Anhaltspunkte für die Berechnung und den Entwurf besserer und leistungsfähigerer Objektive gewonnen werden. Die optisch einwandfreie Methode der Bestimmung von Brw. und Hel., die bei der eisenlosen Spule gemacht bzw. versucht wurde, konnte beim Objektiv nicht durchgeführt werden.

Die *Bestimmung von Brw. und Hel.* hat hier im Gebiet kleiner Brw. Interesse. Die oben angewandte Bestimmungsmethode ist aber gerade dann unanwendbar, da sie mit gleicher Brw. Abbildungen bei verschiedener Dingweite zur Voraussetzung hat. Durch die Änderung des Dingortes kommt aber bei kleiner Brw. ein verschieden großer Feldteil zwischen Ding und Bild zu liegen und damit zur optischen Wirkung, d. h. die Konstanz der Brw. ist durch Konstanthalten der Strahlspannung und des Spulenstroms nicht mehr gegeben. Die Bestimmung von Brw. und Hel.

eines angebbaren Feldbereichs ist daher nach dieser Methode unzulässig. Eine optisch einwandfreie, experimentell mögliche Bestimmungsmethode von Brw. und Hel. im Bereich kleiner Brw. konnte bisher nicht angegeben werden.

Die im folgenden dargestellten Messungen am Objektiv, und zwar bei Kurzschluß des bildseitigen an seinem dingseitigen Spalt sind alle bei der gleichen Entfernung des Bildmeßschirmes vom magnetischen Spalt von 56,3 cm gemacht. Die Meßreihen wurden bei verschiedenen Strahlspannungen, meistens 40 und 60 kV, aufgenommen. Zu Beginn der Meßreihen wurde das Objektiv durch Bildstrommessung bei verschiedener Stromrichtung auf Freiheit von remanentem Magnetismus geprüft. Dazu wurde die Spule erst stark belastet und dann auf den Bildeinstellstrom zurückgeregelt. Nach plötzlicher Stromwendung war die Bildschärfe praktisch dieselbe, das zweite Bild war lediglich gegen das erste Bild verdreht. Eine nennenswerte Koerzitivkraft war also nicht vorhanden. Bevor wir die Ergebnisse aus den Meßreihen mit variierter Polschuhanordnung darstellen, sollen am Beispiel *einer* Polschuhform die wesentlichen, sich bei den Messungen zeigenden Erscheinungen festgehalten werden.

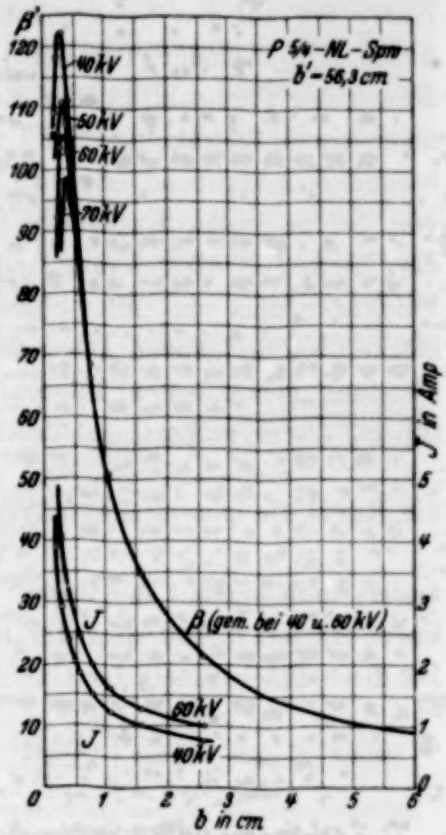


Fig. 9. Meßergebnisse an der Polschuhspule bei $P^5/_4$ NL.Spw.

Charakteristische Meßergebnisse. Die Kurven der Fig. 9 geben die am Objektiv bei eingeschraubtem Polschuhträger und mit Polschuhen des Durchmessers 5 mm beim Abstand 4 mm in NL. und bei Verwendung der Spw. zur Felderzeugung ($P^5/_4$ NL.Spw.) gewonnenen Resultate wieder. Der Abbildungsmaßstab β' wächst mit kleiner werdendem Dingabstand b erst, wie zu erwarten, hyperbolisch an, um dann nach einem relativ scharfen Maximum wieder abzufallen. β' ist in der Umgebung des Maximums, d. i. etwa im Gebiet kleiner Brw. von der Strahlspannung E abhängig, und zwar so, daß die Maxima um so höher liegen, je geringer die Strahlspannung ist. Entsprechendes gilt von den jedem Maximum β' zugeordneten Minimalbrennweiten f_{min}, die für die Polschuh- bzw. Spulenanordnung kennzeichnend sind.

Vergleicht man für eine Anzahl verschieden großer Brw. die Werte der zugehörigen relativen Spulenströme bei den zwei Strahlspannungen 40 und 60 kV, so findet man je nach Größe der Brw. bald den einen, bald den anderen relativen Strom deutlich höher. Bei kleinen Brw. ist J_r für 60 kV etwas niedriger, bei großen Brw. deutlich höher als bei 40 kV. Bei der eisenlosen Spule fanden wir hierzu im Gegensatz Konstanz von J_r und eine ebenfalls spannungsunabhängige Brw. bzw. Abbildungsmaßstab.

Theorie des magnetischen Objektivs. Beide beobachteten Erscheinungen können daher nur durch die *Abhängigkeit der Feldgeometrie von der Feldstärke* erklärt werden, die bei eisenlosen Spulen nicht vorhanden ist. Die Kurve der auf den Spulenstrom bezogenen Feldstärke auf der optischen Achse $\mathfrak{H}(z)/J$ ändert mit dem Spulenstrom ihre Gestalt infolge der Änderung der Permeabilität der Eisenkapselung mit der Feldstärke. Da die magnetische Leitfähigkeit der Polschuhe wegen deren geringen Querschnitte besonders maßgebend ist, wird im folgenden meist nur von diesen, statt von der gesamten Kapselung gesprochen. Aufrecht erhalten bleibt bei der Permeabilitätsänderung indessen die zwischen der glockenförmigen Feldkurve und der Achse liegende Feldfläche, da das Integral der Feldstärke über der ganzen Achse dem auf geschlossenem Wege um die Stromwicklung genommenen Integral entspricht und damit der Spulendurchflutung $J \cdot w$ proportional bleibt. Die entsprechende Fläche zwischen der Kurve der quadratischen Werte von $\mathfrak{H}(z)/J$ und der Achse: $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathfrak{H}^2(z)}{J^2}\,\mathrm{d}z$ ändert indessen mit der durch die Gestaltsänderung der einfachen Feldkurve erzeugten Änderung der Kurve für $\mathfrak{H}^2(z)/J^2$ auch ihre Flächengröße. Da diese Fläche nach der Gleichung von H. Busch

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathfrak{H}^2(z)}{J^2}\,\mathrm{d}z = \left(\frac{2v}{e\,m}\right)^2 \frac{1}{f \cdot J^2}, \tag{12}$$

v = Geschwindigkeit, e/m spezifische Ladung der Elektronen

für die Beziehung zwischen Spulenstrom und Brw. entscheidend ist, so wird verständlich, daß die Spulenströme sich nicht mehr proportional zu $\sqrt{E + E^2/1000}$ verhalten. Eine Erhöhung der Feldkurve ist wegen der konstant bleibenden Feldfläche immer mit einer Verkürzung der Feldlänge verbunden, und umgekehrt. In diesem Sinne wird im folgenden von *Konzentration* und *Dekonzentration* des Feldes gesprochen. Wegen des überwiegenden Einflusses der großen Ordinaten bei der Integralbildung über die quadrierte Feldkurve ist der Wert des Brennweitenintegrals

bei stärkerer Feldkonzentration höher, und umgekehrt. Demnach zeigt eine (gemessene) Verringerung des relativen Spulenstromes (6) stets eine Konzentration des Feldes an, und umgekehrt.

Jedes Hineinbringen eines Stoffes größerer Permeabilität als Luft in den Feldraum bedeutet eine Konzentration des Feldes auf der Achse; diese tritt also bei jeder geometrischen Gestalt der Kapselung mit Material höherer Permeabilität als 1 auf. Der Grad der Konzentration ist dagegen sowohl von der Gestalt, wie von der Höhe der Permeabilität insbesondere der Polschuhe abhängig. Da bei allen ferromagnetischen Materialien die Permeabilität von der magnetischen Induktion, diese aber wieder, außer von der geometrischen Gestalt der Polschuhe, von der Stromdurchflutung der Spule abhängt, so ist die Feldkonzentration durch eine Eisenkapselung vom Spulenstrom und von der geometrischen Gestalt der Polschuhe abhängig, und zwar in quantitativ zunächst nicht leicht übersehbarer Weise.

Für jede gegebene Anordnung muß der Grad der Konzentrationsänderung bei hohen Permeabilitäten abnehmen, da die Feldgeometrie mit wachsender Permeabilität sich einem Grenzzustand nähert. Diese Feldform ist im folgenden als *Grenzfeldform* bezeichnet, die ihr entsprechende ausgezeichnete Brw. (vgl. S. 109 und Fig. 7) als *Grenzbrennweite*. Die Grenzfeldform (bei $\mu = \infty$) entspricht völlig der Form eines elektrischen Feldes zwischen den beiden Polschuhen als Elektroden, denn zwischen verschiedenen Punkten desselben Polschuhes kann dann kein magnetischer Spannungsabfall mehr bestehen. Die Polschuhoberflächen werden zu magnetischen Niveauflächen, der Elektrodenspannung entspricht die magnetische Spannung (Spulendurchflutung).

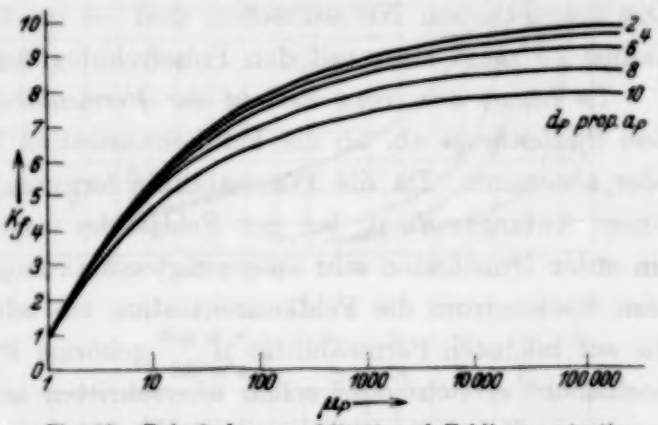


Fig. 10. Polschuhpermeabilität und Feldkonzentration.

Wir können uns die Verhältnisse etwa durch Fig. 10 veranschaulichen. Die einzelnen Kurven sollen für verschiedene Polschuhformen der Eisenkapselung desselben Wicklungskörpers die Feldkonzentration K_f — ausgedrückt durch das Verhältnis der maximalen, auf der Achse auftretenden Feldstärke mit und ohne Eisenkapselung — als Funktion der Permeabilität der Polschuhe μ_p angeben. Für $\mu_p = 1$ ist also der Ordinatenwert

aller Kurven ebenfalls 1. Mit steigender Permeabilität wächst für jede Form der Polschuhe (in der Fig. 10 sind beispielsweise verschiedene Polschuhdurchmesser d_P bei konstantem Verhältnis d_P/a_P angenommen) die Felderhöhung erst rasch, dann langsamer bis zu einem die Polschuhform kennzeichnenden Grenzwert. Dieser Grenzwert kann berechnet werden wie der Feldwert der entsprechenden Elektrodenanordnung.

Vereinfachen wir z. B. die Polschuhe zu zwei flachen, sich im Abstand a_P gegenüberstehenden Kreisblenden des Durchmessers d_P, so ergibt sich die Feldstärke $\mathfrak{H}_0$ im Mittelpunkt der Anordnung zu

$$\frac{\mathfrak{H}_0}{J} = \frac{1}{2\,a_P}\left[1 - \frac{1}{\pi}\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{d_P}{a_P} - \frac{\frac{d_P}{a_P}}{1 - \frac{d_P^2}{a_P^2}}\right)\right]\frac{\text{Amp./cm}}{\text{Amp.}}\ ^{1}) \qquad (13)$$

In dieser idealisierten Anordnung wächst bei festem Polschuhdurchmesser die Mittelpunktsfeldstärke mit abnehmendem Polschuhabstand dauernd an. Wir werden später aus den Messungen sehen, daß in Wirklichkeit die Größe $\mathfrak{H}_0/J$ bei einem bestimmten Verhältnis d_P/a_P ein Maximum hat, und daß es dementsprechend günstigste Linsenformen gibt. Dies hat seinen Grund in der nur endlich großen Permeabilität der Polschuhe. Die magnetischen Niveauflächen sind — im Gegensatz zur obigen Annahme — nicht starr mit den Polschuhoberflächen verbunden.

Es hängt nun vom *Verlauf der Permeabilität* in den Polschuhen *mit dem Spulenstrom* ab, ob die Feldkonzentration mit dem Spulenstrom zu- oder abnimmt. Da die Permeabilität ferromagnetischer Materialien von einem Anfangswert μ_0 bei der Feldstärke (und Induktion) 0 ansteigend ein unter Umständen sehr ausgeprägtes Maximum durchläuft, so kann mit dem Spulenstrom die Feldkonzentration zu- oder abnehmen, je nachdem die zur höchsten Permeabilität $\mu_{max.}$ gehörige Feldstärke (bzw. Induktion) noch nicht erreicht oder schon überschritten ist. Entsprechend kann bei gegebener Polschuhanordnung und bei fester gegenseitiger Lage von Ding und Bild zum Spulenfeld der Spulenstrom mit der Strahlspannung weniger stark oder stärker als proportional zu $\sqrt{E + E^2/1000}$ ansteigen.

Während der eben diskutierte unterschiedliche Verlauf des Spulenstroms mit der Strahlspannung bei allen Brw. auftreten kann, ist die Abhängigkeit des Abbildungsmaßstabs bzw. der Lage des Abbildungspunktes auf der Achse von der Strahlspannung auf das Gebiet der kleinen Brw. beschränkt, da das Feld ja nicht als Ganzes seine Lage auf

[1]) Vgl. hierzu die Berechnung des elektrischen Feldes in der Umgebung von Lochblenden bei F. Ollendorff, Potentialfelder der Elektrotechnik, S. 297, Berlin 1933.

der Achse, sondern nur seinen Verlauf innerhalb der Feldlänge verändert. Nur wenn, wie bei kleinen Brw., ein Teil des Feldes (jenseits des Dings) für die optische Wirkung entfällt, bedeutet eine Formänderung der Feldkurve gleichzeitig eine axiale Schwerpunktsverschiebung der optisch wirksamen Restfeldfläche.

Die Art der Spannungsabhängigkeit von $f_{\min.}$ und β' in Fig. 9 zeigt, daß wir uns hier schon im Permeabilitätsgebiet oberhalb $\mu_{\max.}$ befinden, in dem sich mit wachsendem Spulenstrom die Feldlänge auf Kosten der Feldstärken vergrößert. Der zweite Beweis hierfür ist die sich bei kleinen Brw. aus den Kurven ergebende erhebliche Erhöhung von J_r bei 60 kV gegenüber dem Wert bei 40 kV. Da die höchste Feldkonzentration bei der größten Permeabilität der Polschuhe und damit nur bei *einem*, dem *optimalen Spulenstrom* vorhanden ist, so wird auch die Grenzbrennweite nur bei *einer* Strahlspannung am besten angenähert. Die *optimale Spannung* ist die,

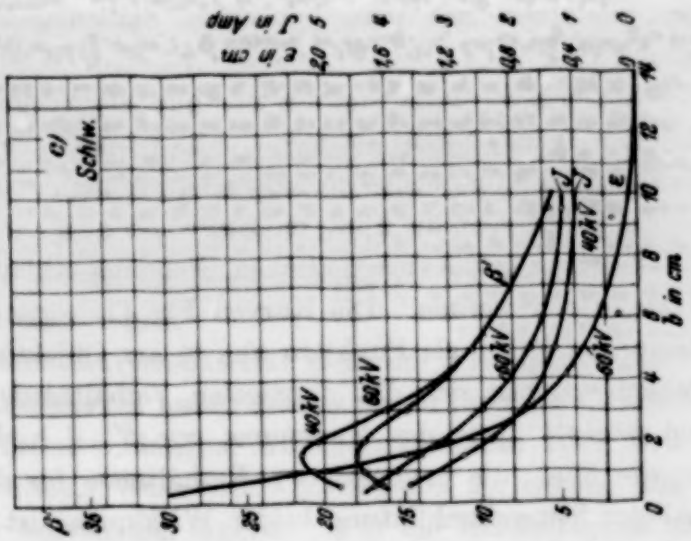


Fig. 11c.

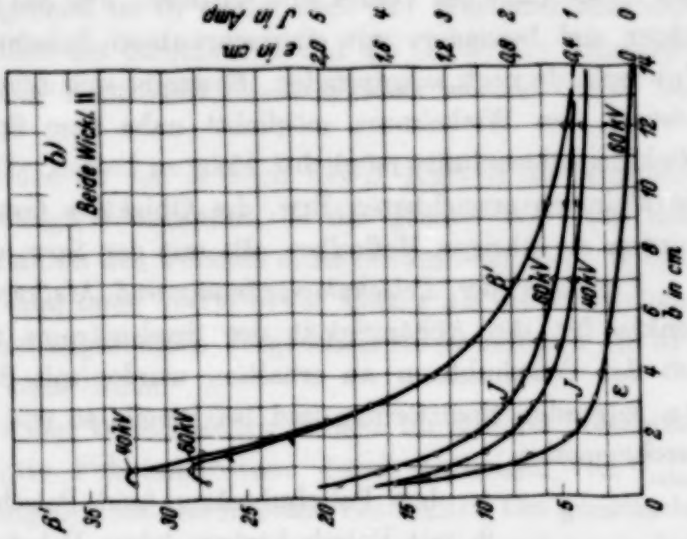


Fig. 11b.

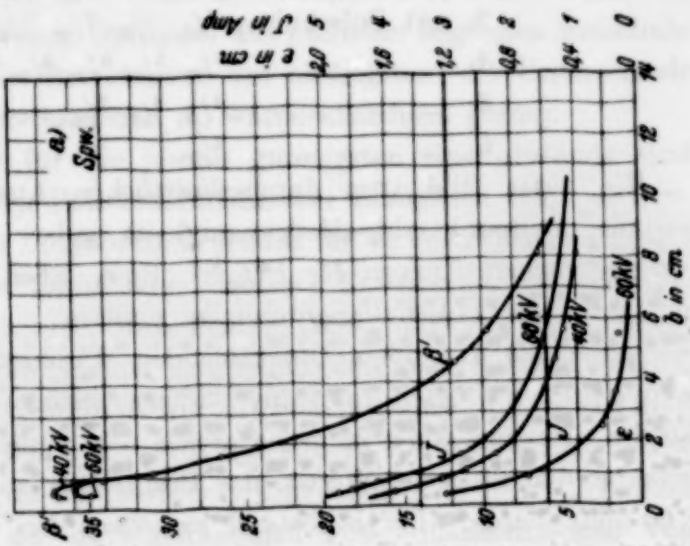


Fig. 11a.

Fig. 11a bis c. Aktiver Wicklungsquerschnitt und Feldausbildung.

die zusammen mit dem optimalen Spulenstrom die Grenzbrennweite ergibt.

Eine Erscheinung, die aus der nur endlich großen Permeabilität der Eisenkapselung erklärt werden muß, ist eine verschieden starke Feldkonzentration und eine gleichzeitig auftretende axiale Verschiebung des Feldes, je nachdem die Spw., die Schlw. oder gleichmäßig beide Wicklungen zur Erzeugung des magnetischen Spannungsabfalls an den Polschuhen herangezogen werden. Die Kurven Fig. 11 zeigen für die drei Fälle die Messungen (β', J als Funktion von b) am Objektiv ohne Polschuhträger. Danach ergeben sich die günstigsten Verhältnisse (geringste Stromwerte und höchste Lage des Maximums von β', d. h. kleinste Minimal-Brw.) für die Spw., die ungünstigsten Verhältnisse für die Schlw. Bei gleichmäßiger Stromdurchflutung beider Wicklungen ist die Feldkonzentration und axiale Lage des Feldes eine mittlere. Für das Objektiv mit Polschuhträger und besonders mit eingeschraubten Polschuhen zeigten sich diese Unterschiede noch ausgeprägter. Es ergibt sich demnach als zweckmäßigste Lösung, den Wickelraum möglichst nahe zum Spalt zu legen und den Wicklungsquerschnitt möglichst klein zu halten. Da durch die Messungen die kleinsten erreichbaren Brw. des Objektivs festgestellt werden sollten, wurden die übrigen Meßreihen alle mit der Spw. aufgenommen.

Variation der Polschuhanordnung und Meßergebnisse. Um Anhaltspunkte für die Abhängigkeit des Spulenstroms und der Minimal-Brw. von der Polschuhform zu erhalten, wurde (mit Spw.) das Objektiv bei den folgenden Spaltformen und bei jeweils 40 und 60 kV Strahlspannung durchgemessen:

1. ohne Polschuhträger (und Polschuhe);
2. mit Polschuhträger (ohne Polschuhe);
3. mit Polschuhen $^7/_8$, $^7/_6$, $^7/_4$, $^7/_2$;
4. „ „ $^5/_6$, $^5/_5$, $^5/_4$, $^5/_3$, $^5/_2$;
5. „ „ $^3/_4$, $^3/_3$, $^3/_2$;
6. „ „ $^2/_2$.

Ein gutes Bild vom durchschnittlichen Aussehen der Meßkurven (Verlauf—Meßpunktzahl—Meßgenauigkeit) geben die schon in Fig. 9 wiedergegebenen Kurven für $P^5/_4$ NL. Spw., aber auch die Kurven der Fig. 11. Viele Polschuhanordnungen mußten in zwei Abschnitten mit zwei verschieden großen Objektblenden durchgemessen werden, wenn bei den großen Werten von b die Bilder so klein wurden (etwa < 7 mm), daß die Größenmessung zu große prozentuale Fehler ergeben mußte, bzw. wenn bei den kleinen b-Werten das Bild größer als der Meßschirm (etwa > 60 mm) wurde. Der b-Abstand zwischen den einzelnen Meßpunkten

variierte je nach Entfernung vom Spalt zwischen 0,5 und 25 mm. Die durchschnittliche Genauigkeit der Strommessung betrug $\pm 1\%$, das Meßinstrument wurde innerhalb einer Meßreihe bei zwei bis drei verschiedenen Meßbereichen benutzt, um immer große Ausschläge abzulesen. Die Genauigkeit des Abbildungsmaßstabs schwankte je nach Bildgröße zwischen $\pm 0{,}5$ bis 4%. Aus den Kurven für β' wurde ebenso wie bei den Messungen an der eisenlosen Spule jeweils die Verschiebung ε von A gegenüber S nach (4) berechnet und eingetragen.

Das sehr umfangreiche Kurvenmaterial kann aus Platzmangel nicht gebracht werden. Die Meßkurven haben zudem wegen ihrer zu speziellen Größen (Ströme statt Stromwindungen, Abbildungsmaßstab statt Brw.) kaum allgemeineres Interesse. Wesentlich sind dagegen die Gesetzmäßigkeiten, die sich bei der Auswertung ergaben. Für die Brauchbarkeit als Elektronenobjektiv maßgebend ist in erster Linie der Wert der Minimalbrennweite, weiter die Höhe der Stromkurve und die Größe des Öffnungsfehlers. Die Meßergebnisse hinsichtlich dieses Fehlers werden später besonders erörtert.

In allen Reihen wurden zu den Maxima der β'-Kurven die Minimalbrennweiten nach Gleichung (7) bestimmt, da der genaue Wert aus den oben erörterten Gründen durch den Versuch nicht bestimmbar war. Wegen der überschlagenen Hel. sind diese Werte etwas kleiner als die wirklichen, jedoch nicht viel. Bei den angestellten Vergleichen spielt indessen die absolute Höhe überhaupt keine Rolle.

Zunächst wurde aus den verschiedenen Reihen für gleiche Polschuhdurchmesser der günstigste Polschuhabstand durch Auftragen von $f_{\min.}$ (bei beiden Strahlspannungen) über den Abstand bestimmt. Der günstigste Abstand ergab sich für die drei Polschuhdurchmesser 7, 5 und 3 mm bei $a_P/d_P = {}^3/_4$. Bei den diesem Optimum am nächsten liegenden Polschuhabständen lagen auch die Stromkurven am niedrigsten; die Unterschiede der Stromkurven bei verschiedenen a_P waren allerdings gering.

Aus den Meßreihen für die jeweils günstigsten Spaltabstände sind die absoluten und auf den Polschuhdurchmesser bezogenen Minimal-Brw. sowie die entsprechenden Dingabstände jeweils für 40 und 60 kV in Fig. 12 zusammengestellt. Eine (annähernd richtige) Erweiterung der Kurven in das Gebiet noch kleinerer, insbesondere aber größerer Durchmesser erfolgte durch Einzeichnung der entsprechenden Werte für den Polschuh ${}^2/_2$ NL. sowie für das Objektiv nur mit Polschuhträger ($d_P = 19{,}4$ mm) und schließlich auch noch ohne Polschuhträger ($d_P = 34{,}5$ mm). Die Kurven für $b_{\min.}$ liegen um den Abstand ε unter denen für $f_{\min.}$ Der Wert von ε läuft innerhalb der durchgemessenen Polschuhanordnungen von

0,1 bis 0,8 cm. Eine Verkleinerung von d_P wesentlich unter 2 mm bringt in diesem Spannungsbereich keine genügend starke (die sonstigen experi-

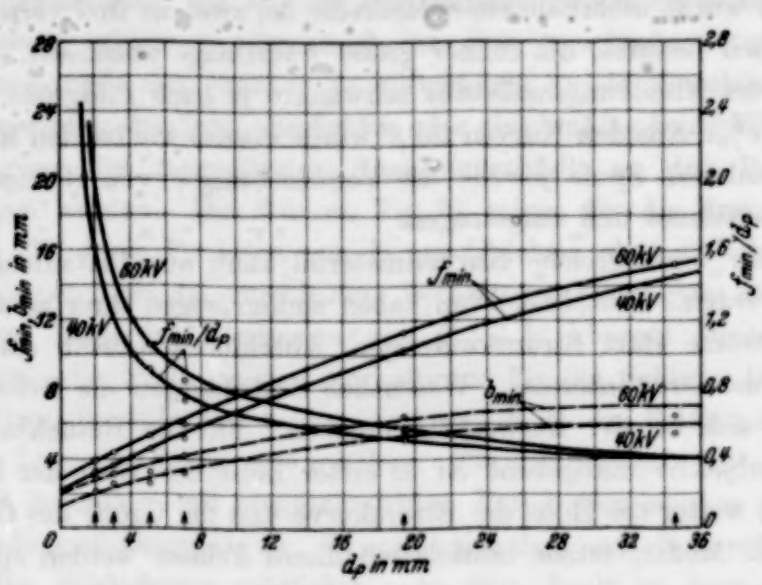


Fig. 12. Minimal-Brennweite und Polschuhdurchmesser.

mentellen Nachteile so kleiner Polschuhe aufwiegende) Verkleinerung von $f_{min.}$ mit sich. Als kleinste Brw. ergab sich für $d_P = 2$ mm und 40 kV der Wert 0,3 cm. Damit werden bei nur zweistufiger Vergrößerung und einer Strahllänge zwischen Ding und Bild von 60 cm schon Endvergrößerungen von 10^4 ermöglicht. Der Grenzwert, dem die Kurven für $f_{min.}/d_P$ für große Polschuhe zuzustreben scheinen, liegt etwa bei 0,38. Bei der eisenlosen Spule fanden wir die kleinste noch nutzbare Brw. zu 0,34 d.

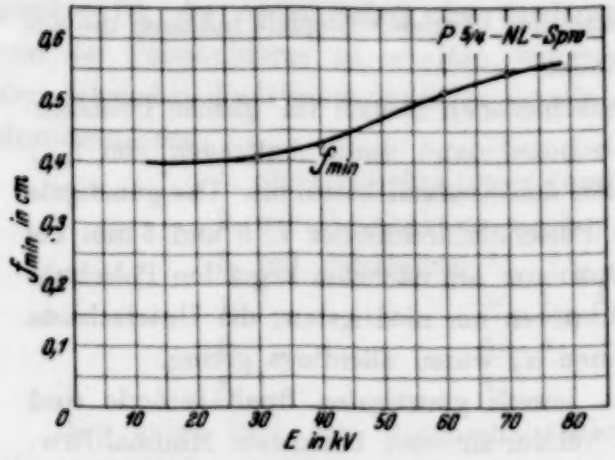


Fig. 13. Minimal-Brennweite und Strahlspannung.

Die für die Erzielung der äußersten Werte der Minimal-Brw. optimale Spannung liegt nach Fig. 13 offenbar noch sehr viel tiefer als 40 kV. Es wurden bei $P\,^5/_4$ NL. Spw. für die verschiedenen Strahlspannungen aus Fig. 9 die Werte von $f_{min.}$ nach (7) berechnet und eingetragen. Ein $f_{min.}$ von 0,4 cm bei etwa $E = 15$ kV scheint demnach erreichbar zu sein. Bessere Angleichung an den besonders interessierenden Spannungsbereich von 50 bis 100 kV dürfte durch ein Material erreicht werden, dessen

Permeabilitätsmaximum bei höheren Feldstärken (Induktionen) liegt. Entsprechend eignen sich für sehr geringe Strahlspannungen, also für die Gebiete, in denen heute noch hauptsächlich das elektrische Mikroskop Anwendung findet, die magnetischen Speziallegierungen, deren maximale Permeabilitäten äußerst hoch liegen und schon bei geringen Induktionen (sehr geringen Feldstärken) auftreten.

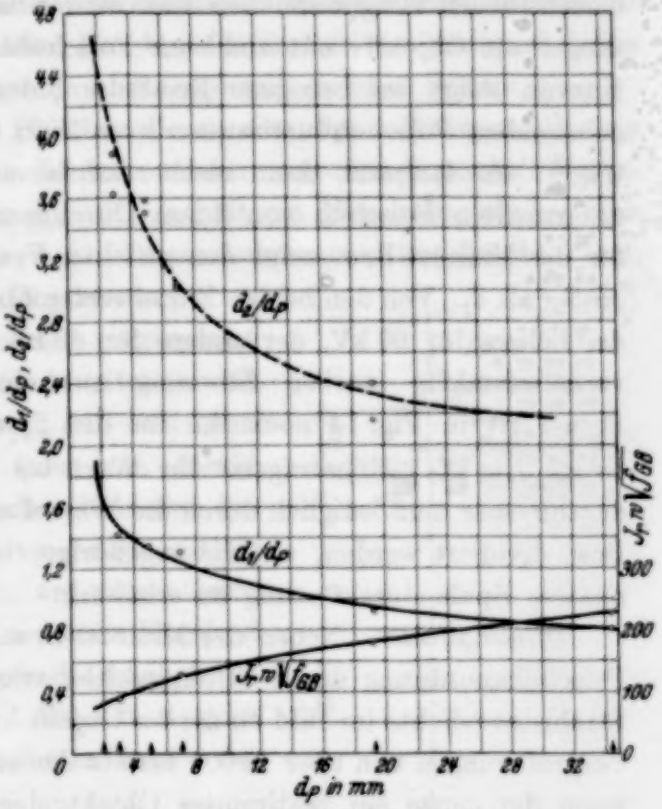


Fig. 14. Ersatz- und Polschuhdurchmesser.

Als Anhaltspunkt für die Dimensionierung von magnetischen Objektivspulen bezüglich der Wicklung wurden aus den Messungen Ersatzdurchmesser d_1 für große Brw., d_2 für die Minimal-Brw. berechnet. Es sind dies die Durchmesser, die als d in die Dimensionierungsgleichung (1) einzusetzen sind, um die tatsächlich notwendige Spulendurchflutung ohne Berücksichtigung des Spulenformfaktors f_{Sp} richtig zu berechnen. Sie ergeben sich daher mit $f_{Sp} = 1$ und (6) aus (1) zu

$$d_1 = \left(\frac{w}{220{,}3}\right)^2 \cdot J_r^2 \cdot f_{G\,B} \tag{14}$$

bzw. zu

$$d_2 = \left(\frac{w}{220{,}3}\right)^2 \cdot J_r^2 \cdot f_{\min.} \tag{15}$$

Es ist immer d_2 größer als d_1. Da die für große Brw. notwendige Spulendurchflutung so gering ist, daß selbst die kleinsten Polschuhe nur wenig gesättigt sind, und da entsprechend auch der einem gegebenen Spannungsintervall zugeordnete AW-Bereich klein ist, so ist die Permeabilität in diesem Bereich fast konstant (etwa gleich der Anfangspermeabilität μ_0) und damit ist d_1 von der Strahlspannung praktisch unabhängig. d_2 dagegen wächst mit der Spannung, da bei dem untersuchten Objektiv im Gebiet kleiner Brw. $\mu_{max.}$ immer überschritten wird, so daß μ_p mit steigender Spulendurchflutung wieder sinkt.

In Fig. 14 sind die beiden Ersatzdurchmesser, bezogen auf den Polschuhdurchmesser, über diesem aufgetragen. Außer den Messungen an verschiedenen Ringpolschuhen sind wieder, wie schon in Fig. 12, die Messungen am Objektiv mit und ohne Polschuhträger eingetragen. Nach den Kurven steigt der bezogene Ersatzdurchmesser für große Brw. mit abnehmendem Polschuhdurchmesser vom Wert 0,8 (Objektiv ohne Polschuhträger) erst langsam, dann rascher an bis zum Wert 1,7 beim kleinsten untersuchten Polschuh von 2 mm Durchmesser. Der Ersatzdurchmesser für die Minimal-Brw. zeigt den gleichen Verlauf, ist jedoch etwa 2,5mal größer als d_1. Von den beiden Einzelwerten über je einer Abszisse gilt immer der höhere für 60 kV, der andere für 40 kV. Es ist indessen wegen der verhältnismäßig starken Streuung nur eine Ausgleichskurve gezogen. Ferner ist in Fig. 14 noch die für die Spulendimensionierung bequeme Größe $J_r w \sqrt{l_{GB}}$ eingetragen. Ihr Wert bei einem bestimmten Polschuhdurchmesser muß lediglich durch die Wurzel aus der gewünschten (großen!) Brw. dividiert werden, um die zugehörige, bezüglich der Strahlspannung relative Spulendurchflutung zu erhalten.

Öffnungsfehler. Neben der Minimal-Brw. ist für die Beurteilung einer Polschuhanordnung deren Öffnungsfehler wesentlich. Das Verhältnis der Strahlstromdichte im Bild zu der im Objekt hat bei den bis jetzt erreichten Vergrößerungen von über 12000 bereits den sehr geringen Wert 10^{-8}, selbst wenn der ganze ein bestimmtes Objektgebiet durchsetzende Elektronenstrom wieder in das entsprechende Bildgebiet gelangt. Dies ist aber bei diffuser Strahlausbreitung hinter dem Objekt um so weniger der Fall, je stärker der Öffnungsfehler der Linse ist und je mehr diese daher zur fehlerfreien Abbildung ausgeblendet werden muß. Um das Objekt also nicht durch übermäßig starke Bestrahlung zu zerstören, ist die Anwendbarkeit einer möglichst weiten Blende vor dem Polschuh, bzw. die Ausnutzbarkeit einer möglichst großen Apertur der Objektstrahlung sehr wesentlich.

Der experimentelle Nachweis von Öffnungsfehlern magnetischer Spulen wurde schon früher[1]) versucht. Die dort verwandte eisenlose Spule (Sammelspule eines Kathodenstrahloszillographen) hatte einen freien Durchmesser, der etwa dreimal so groß war wie der Achsenabstand des äußersten beobachteten Teilstrahles in der Spulenmittelebene. Ein merklicher Fehler konnte damals nicht festgestellt werden. Bei den im folgenden mitgeteilten Messungen wurde nicht die Strahlquelle selbst oder eine kurz vor der Spule liegende Blende mit verschieden achsennahen Löchern abgebildet, sondern das Bild einer kleinen mit Al-Folie (0,8 μ) überdeckten bestrahlten Blende wurde durch Ringblenden verschiedener Durchmesser

[1]) Vgl. Anm. 4, a. a. O., S. 639.

hindurch von der Spule abgebildet. Die von diesem nur 0,3 mm großen Objekt ausgehende, völlig diffuse Strahlung durchsetzte auch noch die größte verwendete Ringblende mit annähernd gleicher Stromdichte, so daß bei Zwischenschaltung aller Ringblenden immer ein genügend helles Bild der Folienblende beobachtet und eingestellt werden konnte.

Zur Auswechslung der Blenden diente eine Spezialkammer, die als Objektwechseltisch für verschiedene elektronenmikroskopische Untersuchungen gebaut worden war[1]). Sie enthält ein Kegelzahnrad, bei dem innerhalb des Zahnkranzes acht Einsatzbohrungen angebracht sind, in denen die verschiedenen Objekte zwischen Lochblenden durch Schraubringe eingespannt werden. Die Achse des Zahnrades sitzt so weit außerhalb der optischen Achse, daß sich beim Drehen die Objekteinsätze quer zum Strahl genau durch die optische Achse hindurch bewegen. Die Drehung erfolgt von außen mittels eines konischen Drehschliffs, auf dessen (zum Strahl senkrechter) Achse das zweite Kegelrad sitzt. Die Stellung des Kegelrades kann durch Fenster beobachtet werden. Eine Rast sorgt für Festhaltung in der zentrierten Lage jeder der acht Bohrungen.

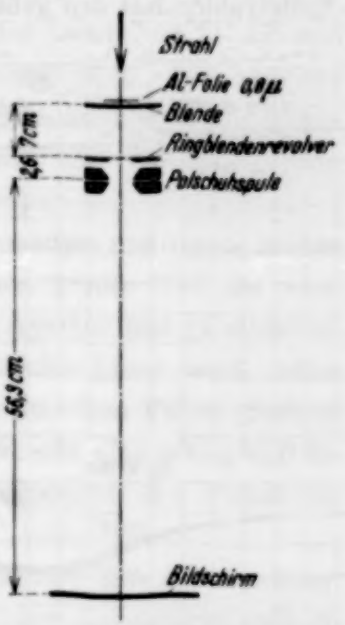


Fig. 15. Anordnung bei der Bestimmung von Öffnungsfehlern.

Statt verschiedener Objekte waren in die Bohrungen Ringblenden eingesetzt mit Ringdurchmessern d_B von 1, 2, 3, 4, 5, 6 mm. Die Breite der Kreisringe betrug 0,2 mm. Die Drehblende saß nahe vor dem Objektiv und gestattete ein rasches Auswechseln der Ringblenden während des Brennens der Röhre bei gleichbleibender Röhrenspannung.

Die in der Anordnung Fig. 15 gemessenen und in Fig. 16 wiedergegebenen Versuchsergebnisse erheben keinen Anspruch auf quantitative Richtigkeit, sondern nur auf die Möglichkeit der Vergleichung verschiedener Polschuhanordnungen bezüglich ihres Öffnungsfehlers. Aus den bei Vorschaltung der einzelnen Ringblenden gemessenen Spulenströmen J_z für die Abbildung der Folienblende wurden „Zonen-Brw.[2])

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 91, a. a. O. S. 584. Eine ähnliche Anordnung findet sich bei H. Busch, vgl. Anm. 2, S. 90. — [2]) In der Optik bestimmt man den Öffnungsfehler als auf die Schnittweite für Nullstrahlen bezogene Differenz der Zonenschnittweiten zu der Nullschnittweite. Das hier verwendete Verfahren gibt dagegen die zu der gleichen Schnittweite gehörigen Zonenbrennweiten bezogen auf die Brennweite für paraxiale Strahlen an.

f_z des Spulenfeldes, bezogen auf dessen Brw. für die Nullstrahlen f_0, nach der Beziehung

$$\frac{f_z}{f_0} = \left(\frac{J_z}{J_0}\right)^2 \tag{16}$$

bestimmt. Dabei ist also — nicht ganz zutreffend — angenommen, daß innerhalb des Bereichs des Spulenstroms keine wesentliche Änderung der Feldform eintritt.

Die Kurven zeigen, daß der Öffnungsfehler von magnetischen Spulen immer *unterkorrigierten Linsen* entspricht, d. h. die Schnittweite für die Nullstrahlen hat den größten Wert, für achsenferne Strahlen ist sie kleiner.

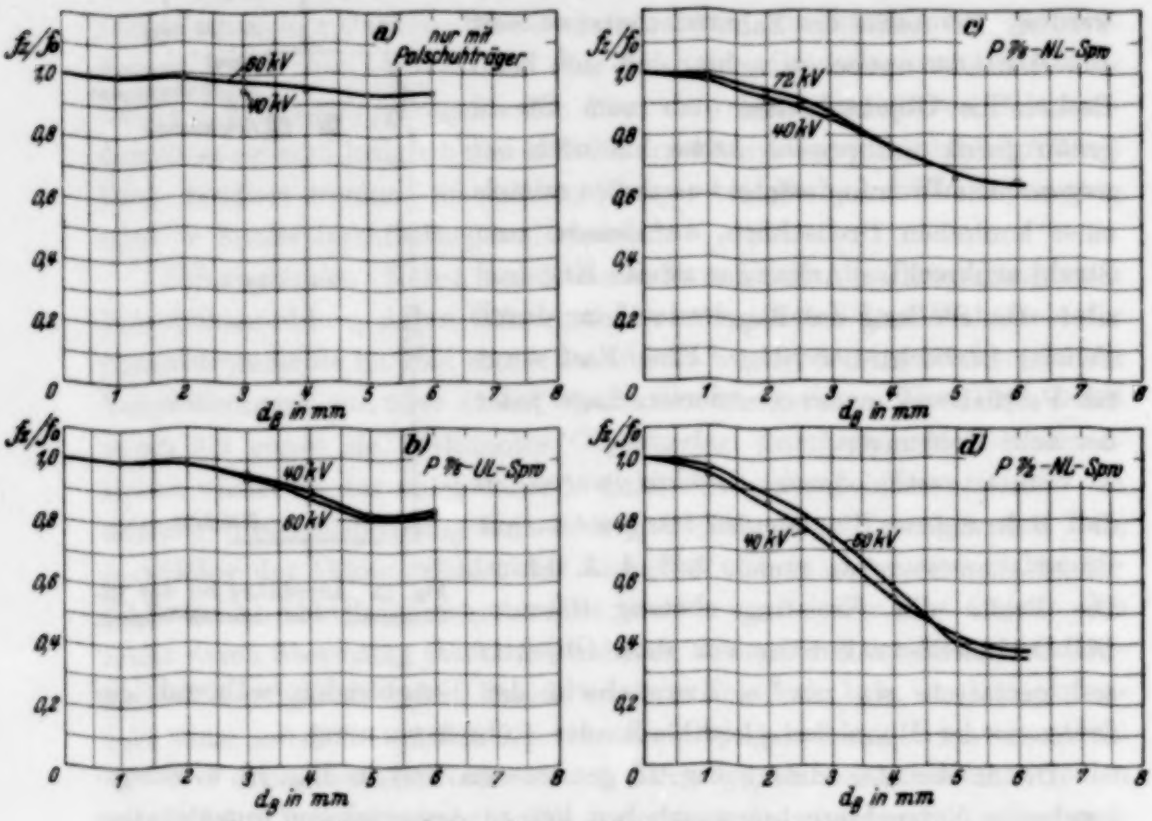


Fig. 16. Messungen über Öffnungsfehler magnetischer Linsenfelder.

Dies ist begreiflich, da die Feldlänge auf der Achse am größten ist (*Herausquellen* des Feldes aus den Polschuhbohrungen) und damit das zu $1/f$ proportionale quadratische Integral in (12) auf der Achse den geringsten Wert hat. Damit ist auf der Achse die Brw. und folglich auch die Schnittweite am größten. Eine deutliche Spannungsabhängigkeit des Öffnungsfehlers ist nicht festzustellen. Als Funktion des absoluten Achsenabstandes nimmt der Öffnungsfehler mit größerem Polschuhdurchmesser ab, dagegen bleibt er etwa gleich groß als Funktion des auf den Polschuhdurchmesser

bezogenen Achsenabstandes. Für gleiche Polschuhdurchmesser ist bei geringem Abstand der Polschuhe der Fehler größer, was wieder durch das dann stärkere Herausquellen des Feldes plausibel ist. Bei dem großen effektiven Polschuhabstand der UL. (Fig. 16b) geht der Fehler entsprechend noch mehr zurück. Das Konstantwerden der Zonen-Brw. bei Zonen von der Größe des Polschuhdurchmessers (Fig. 16b, c, d) kann dadurch erklärt werden, daß die gekrümmten Teile der Elektronenbahnen hier schon außerhalb des Polschuhdurchmessers in dem homogenen Gebiet zwischen den ebenen, sich parallel gegenüberstehenden Polschuhflächen verlaufen.

Im ganzen liegen die Verhältnisse — wie in der Lichtoptik — so, daß korrigierte Felder für größere Öffnungsverhältnisse (d. h. für kleinere Brw. bei konstantem freien Linsendurchmesser) schwerer herzustellen sind. Die Öffnungsfehler des Objektivs sind rund eine Größenordnung höher als man sie — etwa bei korrigierten photographischen Objektiven — zuläßt. Daß man dennoch bei der Elektronenmikroskopie recht gute Bilder erhält, liegt hauptsächlich daran, daß der weitaus größte Teil der vom Objekt kommenden Strahlung eine sehr geringe Apertur hat (Kathodenuntersuchungen), so daß praktisch die magnetische Linse auch ohne materielle Blende meist stark ausgeblendet ist. In manchen Fällen (Folien- und Oberflächenbeobachtung) geht jedoch vom Objekt eine völlig diffuse Strahlung aus. Dann verschlechtert der Öffnungsfehler der Polschuhe das Bild wesentlich.

In diesem Falle bleibt immer als letztes Mittel die Ausblendung, sofern man die damit verknüpfte Verringerung der Lichtstärke mit in Kauf nimmt. Dieses in der Lichtoptik selbstverständliche Mittel läßt sich in der Elektronenoptik nicht allgemein verwenden. Es ist ein Vorteil des magnetischen Objektivs gegenüber den Lochelektrodenlinsen, daß die Ausblendung einfach durch zwischen den Polschuhen liegende unmagnetische Metallblenden (Mittelpunktsblenden) erfolgen kann. Beim elektrischen Mikroskop ist die Ausblendung von Randstrahlen nicht so leicht zu erreichen. Sie ist dort ebenso erwünscht, da die Öffnungsfehler der elektrischen Linsen durch Formgebung der Elektroden gleichfalls nicht vollständig zu beheben sind. Sie müßte durch Blenden im oder in unmittelbarer Nähe des Feldbereichs erfolgen, ohne daß diese den Feldverlauf selbst stören. Blenden aus Metall müssen daher im allgemeinen zwei Bedingungen genügen. Es muß erstens ihre Form einer im ursprünglichen Feld vorhandenen Äquipotentialfläche entsprechen und es muß zweitens ihr Potential identisch sein mit dem Potential dieser Fläche. Diese Bedingungen sind aber nicht bei allen Linsenanordnungen zu erfüllen. Isolierende Blenden

entfallen wegen ihres unkontrollierbaren Potentials infolge der Aufladung durch den Strahl.

Es seien noch zum Schluß einige Erfahrungszahlen aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen angeführt, um die ungefähre Größe der praktisch angewandten Öffnungsverhältnisse von Polschuhlinsen zu kennzeichnen. Bei zweistufiger Abbildung durchstrahlter Folien in etwa 3000facher Vergrößerung wurden folgende freie Linsendurchmesser und Brw. benutzt: In der Objektivspule saßen Polschuhe mit $d_p = 3$ mm, bei einem Durchmesser der Mittelpunktsblende $d_b = 1$ mm und einer eingestellten Brw. von $f = 12$ mm. Die Linsenöffnung betrug hierbei 1:12 bei $f = 1{,}2$ cm. Für die zweite Abbildungsstufe (Projektionsspule) waren die Daten: $d_p = 5$ mm, $d_b = 1$ mm, $f = 6$ mm, also betrug das Öffnungsverhältnis 1:6 bei $f = 0{,}6$ cm. Es scheint wenig wahrscheinlich, daß sich die Nutzaperturen noch wesentlich steigern lassen, wie das aus Gründen der Bildhelligkeit erstrebenswert wäre.

Zusammenfassung.

Aufbau und Leistung des magnetischen Objektivs. Im Rahmen des Baues eines leistungsfähigen magnetischen Mikroskops wurde eine eisengekapselte Spule entwickelt, die in gleicher Weise als Objektivlinse wie als Projektionslinse und als Kondensorlinse geeignet ist. Grundlage ihres Aufbaues ist die Eisenkapselung mit innerem eisenfreien Spalt. Durch Sätze einschraubbarer Polschuhe verschiedener Form läßt sich ihr Feld weitgehend variieren und dadurch sowohl ihrer Verwendungsart wie dem zu untersuchenden Problem anpassen. Die Anordnung von zwei Spalten und zwei entsprechenden, durch auswechselbare Scheiben getrennten Wicklungen gestattet, durch magnetisches Kurzschließen je eines Spaltes mittels Kurzschlußzylinder bei Verwendung der Nichteisentrennscheibe freiere Wahl des Linsenortes. Durch Verwendung einer ferromagnetischen Trennscheibe entsteht bei zwei offenen Spalten ein Doppelobjektiv, das wie das Revolverobjektiv gewöhnlicher Mikroskope verschieden starke Vergrößerungen, dazu in stetiger Weise, ermöglicht ohne eine Abstandsänderung zwischen Spule und Objekt. Durch Wasserkühlung des Spulenmantels werden die Änderungen der durch den Spulenstrom eingestellten Brw. gering gehalten.

Meßergebnisse an der eisenlosen Spule. Bei jeder festen gegenseitigen Lage von Ding, Spule und Bild ist der Bildstrom in Übereinstimmung mit der Theorie von der Strahlspannung proportional zu $\sqrt{E + E^2/1000}$ abhängig. Bildgröße und Hel. sind auch bei kleinen und mittleren Brw. von der Spannung unabhängig.

Wenn das Ding zu weit in das Spulenfeld hineinrückt, erhält man kein deutliches Bild mehr. Durch die kleinste, eben noch eine saubere Bildzeichnung gebende Entfernung des Dings vom Symmetriepunkt des Spulenfeldes sind verschiedene ausgezeichnete Werte festgelegt. Jeder Gestalt der Feldkurve sind solche Werte von f, b, ε und J_r zugeordnet, die nur von der Feldform und damit vom Querschnitt der eisenfreien Spule abhängen und für beide kennzeichnend sind. Sie werden für den linearen Kreisleiter bzw. für Spulen mit noch genügend ähnlichem Feld angegeben.

Jedes axialsymmetrische Magnetfeld besitzt zwei getrennte Hauptebenen. Besonders bei mittleren und kleinen Brw. berechnet man daher aus der Annahme einer dünnen Linse falsche Brennweitenwerte. Die wirklichen Werte sind immer größer, als sie sich für ein kurzes Spulenfeld berechnen, d. h. die Hauptebenen liegen überschlagen. Der Abbildungspunkt, der bei großen Brw. mit dem Symmetriepunkt der Spule zusammenfällt, rückt mit kleiner werdendem Dingabstand (bzw. Brw.) nach dem Bild zu.

Die für große Brw. abgeleitete Berechnungsgleichung für Sammelspulen muß schon bei mittleren Brw. in dem Sinne korrigiert werden, daß mit kleiner werdender Brw. eine steigende Zunahme des benötigten gegenüber dem nach (1) berechneten Strome eintritt. Sie ist für den linearen Kreisleiter als Funktion der Brw. graphisch angegeben. Bei kleinen Brw. tritt zudem ein weiterer Stromerhöhungsfaktor auf. Sein Wert wird für den linearen Kreisleiter berechnet.

Meßergebnisse an der Polschuhspule. Die an eisenlosen Spulen beobachteten einfachen Gesetzmäßigkeiten werden bei Polschuhspulen durch die Abhängigkeit der Feldgeometrie von der Feldstärke modifiziert. Es existiert eine für jede Polschuhanordnung charakteristische Minimal-Brennweite. Wegen der Veränderung der Feldform mit der Spulendurchflutung ist diese Minimal-Brw. eine Funktion der Spannung. Bei allen Brw. weicht der Spulenstrom von der Proportionalität zu $\sqrt{E + E^2/1000}$ ab. Auf Grund dieser Erscheinungen wird eine qualitative Theorie der eisengekapselten Spule gegeben, die auf die Verhältnisse im magnetischen Kreis näher eingeht: Solange die Stromdurchflutung kleiner ist, als sie zur Erzeugung der maximalen Permeabilität in den Polschuhen ausreicht, findet eine Konzentration, später eine Dekonzentration des Feldes auf der Achse statt. Dies erklärt alle beobachteten Erscheinungen und führt zur Definition einer Grenzbrennweite. Die Grenzbrennweite einer Polschuhanordnung wird bei derjenigen Strahlspannung am besten angenähert, welche die der maximalen Polschuhpermeabilität entsprechende Spulen-

durchflutung zur Erzeugung dieser Brw. benötigt. Die nur endlich große Permeabilität der Kapselung erfordert als günstigste Lösung die Anordnung der Wicklung in unmittelbarer Spaltnähe bei möglichster Beschränkung des Wickelraums.

Quantitativ bestimmt wurden für eine größere Anzahl von Polschuhanordnungen der günstigste Polschuhabstand sowie die Minimal-Brw. und Spulenströme. Es wurden Brw. bis herunter zu 0,4 cm für 60 kV-Strahlen und 0,3 cm für 40 kV-Strahlen erreicht. Damit werden bei nur zwei Abbildungsstufen bereits Endvergrößerungen von über 10^4 ohne größere Mikroskoplänge möglich. Über 12000 fache elektronenmikroskopische Vergrößerungen wurden als Ergebnis der in dieser Arbeit durchgeführten Entwicklung kurzbrennweitiger Spulen erreicht. Damit ist die Entwicklung des Elektronenmikroskops soweit fortgeschritten, daß das (gegenüber Lichtstrahlen um Größenordnungen höhere) Auflösungsvermögen von Elektronenstrahlen zur Sichtbarmachung bisher unzugänglicher Feinheiten genutzt werden kann. Zur Spulendimensionierung wurden Ersatzdurchmesser definiert und ihre Größe als Funktion des Polschuhdurchmessers bestimmt.

Öffnungsfehler magnetischer Linsenfelder zeigen sich deutlich in dem Sinne, daß die Schnittweiten von der Achse nach außen abnehmen. Sie entsprechen daher den Fehlern unterkorrigierter Linsen. Bei gleichem Polschuhdurchmesser sind die Öffnungsfehler um so geringer, je größer der Polschuhabstand ist. Die Schnittweitenänderung mit dem Achsenabstand ist um so geringer, je größer der Polschuhdurchmesser ist. Von der Spannung ist der Öffnungsfehler in erster Näherung unabhängig. Es wurden bei der Mikroskopie durchstrahlter Folien unter Berücksichtigung der Ausblendung der Polschuhe Öffnungsverhältnisse von 1:6 bei $f = 0{,}6$ cm erreicht.

Schluß.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Matthias für die Ermöglichung der Arbeit und deren stete energische Förderung meinen besten Dank aussprechen. Zu danken habe ich ferner den Herren Dr.-Ing. B. von Borries und Dr.-Ing. M. Freundlich für vielfache Anregung und Hilfe. Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Hochschule Berlin bin ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanke ich die Überlassung wesentlicher Apparate.

Der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten.

Von **H. Sirk** in Ljubljana.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1934.)

Es wird der Einfluß eines $4 \cdot 10^4$ Gauß starken Magnetfeldes auf die durch Streuung in α-Chlornaphthalin entstehenden Debye-Scherrer-Ringe durch photometrische Registrierung untersucht. Es zeigt sich keine Andeutung einer Faserstruktur. Mit Rücksicht auf die mit ± 10% geschätzten Fehlergrenzen des Verfahrens wird eine Grenze für die Anzahl der Molekeln in einem „Pakete" schätzungsweise mit 10^4 angegeben.

Der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Streuung von Röntgenstrahlen in Materie war schon mehrfach der Gegenstand von Experimentaluntersuchungen. Die bisherigen Untersuchungen beziehen sich alle auf feste Körper und kristallinische Flüssigkeiten. Wegen dieser siehe S. 141.)

Als erster hat M. de Broglie[1]) schon 1913 den Einfluß eines normal auf die Strahlrichtung stehenden Feldes auf die Laue-Diagramme von Steinsalz und Magnetit untersucht, ohne eine Einwirkung zu finden. Ebensowenig ließen später angestellte Versuche von Compton und Trousdale[2]) einen Einfluß des Magnetfeldes auf Lage und Intensität der Laue-Flecken erkennen. Später haben Compton und Rognley[3]) die Beugung von Röntgenstrahlen an Magnetitoberflächen mit dem Ionisationsspektrometer nach einer Kompensationsmethode untersucht, die Intensitätsänderungen im Betrage von 1% zu erkennen gestattet hätte. Es konnte aber keine Einwirkung des einmal normal, ein andermal parallel der streuenden Oberfläche gerichteten Magnetfeldes nachgewiesen werden. Yensen[4]) hat die an dünnen, bis zur Sättigung magnetisierten elektrolytischen Eisenfolien gestreute Strahlung photographisch untersucht. Der Film, auf dem die Debye-Scherrer-Kreise entstanden waren, wurde mit dem Registrierphotometer ausgemessen, längs eines Durchmessers parallel dem Felde, und längs eines Durchmessers normal zu diesem. Für die Beurteilung wurden die Stellen größter Schwärzung des Ringes verwendet. Es ergab sich keine die Versuchsfehler übersteigende Einwirkung des Magnetfeldes auf die so gemessenen Intensitäten. Es ist für das folgende (siehe S. 138) bemerkenswert, daß Yensen die Unsicherheit derartiger relativer Intensitätsmessungen bei einem und demselben entwickelten

[1]) M. de Broglie, Le Radium **10**, 186, 1913. — [2]) K. T. Compton u. E. A. Trousdale, Phys. Rev. **5**, 315, 1915. — [3]) A. H. Compton u. O. Rognley, ebenda **11**, 132, 1918; **16**, 464, 1920. — [4]) T. D. Yensen, ebenda **32**, 114, 1928.

Filmstücke auf $\pm 10\%$ schätzt. Vor kurzem hat Regler[1]) als erster einen Einfluß der Magnetisierung von Eisen an der auf das Magnetfeld normal gestellten Oberfläche feststellen können. Mit Hilfe der von ihm angegebenen Kegelreflexionsmethode konnte er eine Zunahme der radialen Interferenzliniendicke und der peripheren Interferenzpunktbreite mit dem Felde nachweisen.

Für die Streuung in Flüssigkeiten, die schon 1916 von Debye und Scherrer[2]) entdeckt worden war, hatte sich bald ein großes Beobachtungsmaterial gesammelt. Bei den Ansätzen zu seiner theoretischen Deutung tauchte, wenn auch in verschiedener Form, immer wieder der Gedanke auf, daß die Intensitätsverteilung der Streustrahlung auf die verschiedenen Streuwinkel durch eine gewisse Anordnung der Flüssigkeitsmolekeln mitbedingt wird. Stewart[3]) führte z. B. für den so bewirkten Zustand verminderter molekularer Unordnung in der Flüssigkeit den Namen cybotactic state ein. Ähnlich äußert sich Katz[4]) bei Deutung seiner Untersuchung der Flüssigkeitsinterferenzen. Er erwartet, „daß bei stark anisodiametrischen Molekeln viele sehr kleine Gruppen paralleler Moleküle auftreten", und verwendet zur Erklärung seiner Resultate auch „die Lage in Gruppen paralleler Moleküle bzw. in Gruppen mit gitterähnlichem Bau".

Eine exakte Theorie der Intensitätsverteilung auf Grund der von den Elektronen ausgesandten Streuwellen und deren Interferenzen wurde von Debye und seinen Schülern[5]) gegeben.

Es wurde die Intensitätsverteilung der kohärenten Streustrahlung unter den vereinfachenden Voraussetzungen frei und unbehindert rotierender Molekeln und einer quecksilberähnlichen Verteilung der Molekelmittelpunkte berechnet und dabei durch Messungen an CCl_4 gefunden[6]), daß diese Voraussetzungen bei mehratomigen Molekeln nicht erfüllt sein können. Um eine weitere Annäherung an die gegebenen Verhältnisse zu erzielen, beschäftigt sich in meinem Institute Herr A. Peterlin in einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit mit der Berechnung dieser Intensitätsverteilung. Er setzt dabei rotationsellipsoidische Symmetrie der Molekeln voraus, so daß ihre freie Drehbarkeit in folgender Weise als beeinträchtigt anzunehmen ist: Die Orientierung der Flüssigkeitsmolekel wird wegen Raummangels von ihren Nachbarn so beeinflußt,

---

[1]) F. Regler, Phys. ZS. **82**, 337–354, 1933. — [2]) P. Debye u. P. Scherrer, Nachr. d. Göttinger Ges. 1916, S. 1 u. 16. — [3]) G. W. Stewart, Phys. Rev. **29**, 919, 1927. — [4]) J. R. Katz, ZS. f. angew. Chem. **41**, 339, 1928. — [5]) P. Debye u. H. Menke, Ergebnisse der technischen Röntgenkunde II, S. 1. — [6]) H. Menke, Phys. ZS. **33**, 593, 1932.

daß in unmittelbarer Nachbarschaft einer Molekel Parallelismus der großen Achsen am wahrscheinlichsten erscheint, mit zunehmender Entfernung von ihr aber vergrößert sich die Wahrscheinlichkeit nicht-paralleler Orientierung, bis bei einem gewissen Grenzabstande Gleichwertigkeit aller Orientierungen erreicht wird. Das Gebiet, in dem diese Gleichwertigkeit noch nicht erreicht ist, könnte man als „Paket" bezeichnen. Durch diesen Begriff des Paketes wird versucht, gewisse Gesamtheiten, die in der Flüssigkeitstheorie, wie oben erwähnt, schon seit einiger Zeit eine Rolle spielen, exakter zu definieren. Mit der Annahme, daß ein Paket von makroskopischen Feldern in gewissem Ausmaße als *Ganzes* beeinflußt wird, zeigen die im folgenden angegebenen Messungen einen Weg, um eine obere Grenze für die Anzahl der Molekeln Z in einem Pakete schätzungsweise anzugeben (siehe S. 141). In den Gleichungen für den Einfluß eines äußeren Feldes auf eine Flüssigkeit treten dann die Konstanten des Paketes, nicht die der einzelnen Molekeln auf. Von Konstanten des Paketes kann man in erster roher Annäherung annehmen, daß sie durch das Produkt aus Z mal der molekularen Konstanten gegeben sei. Insbesondere soll im folgenden angenommen werden, daß der Unterschied der magnetischen Polarisierbarkeiten eines Paketes in Richtung der Hauptachse und in einer Richtung normal darauf gegeben ist durch $Z\,(p_1 - p_2)$, wo p_1 und p_2 sich auf die Molekel beziehen.

Die mit diesen Annahmen berechnete Intensität der kohärenten Streustrahlung unterscheidet sich vom Ausdruck für kugelsymmetrische Flüssigkeitsmolekeln (Menke, l. c.) nur im Gliede F_a, wo zwei verschiedene Molekeln auftreten. Nun beeinflußt ein Magnetfeld F_i, F_a und $W(a)$. Diese Wahrscheinlichkeitsfunktion des Betrages des Abstandes des hervorgehobenen Molekelpaares muß nun ersetzt werden durch eine Wahrscheinlichkeitsfunktion des Vektors $\mathfrak{a}, W(\mathfrak{a})$. Für diese ist nun die Richtung des Magnetfeldes Symmetrieachse und das über die Oberfläche der Einheitskugel genommene Integral

$$\int W(\mathfrak{a})\,\mathrm{d}\,0 = 4\pi W(a).$$

Es ist nun möglich, die Abhängigkeit der Intensität J der unter vorgegebenem Winkel abgebeugten Strahlung in ihrer Abhängigkeit vom Azimut φ zu berechnen. Wird der Nullwert des Azimuts durch die Feldrichtung angegeben, so ist für die Entwicklung einer Faserstruktur der Quotient $J_0/J_{\pi/2}$ maßgebend. Die Rechnung ergibt, daß der Wert dieses Quotienten in erster Annäherung von $Z\,(p_1 - p_2)$ abhängt.

Versuchsmethodik. Verwendet wurde ein Duboisscher Halbringelektromagnet (großes Modell) mit horizontal gestelltem Feld. In seine Polschuhe waren Polspitzen mit kreisförmigen Stirnflächen von 3,5 mm Durchmesser eingesetzt. Sie waren an der dem Röntgenrohr abgewendeten Seite so weit abgeschrägt, um nicht von der der an der Substanz abgebeugten Strahlung getroffen zu werden. Das Interferrikum betrug 1,6 mm. In seiner Mitte befand sich in vertikaler Stellung eine Markkapillare von $^1/_2$ mm Durchmesser mit der zu untersuchenden Substanz. Der Elektromagnet wurde mit 10 Amp. erregt. Auch bei stundenlanger Belastung war keine besondere Kühlung der Bewicklung notwendig. Die Feldstärke bei dieser Stromstärke wurde nach der Quinkeschen Steighöhenmethode mit Mangansulfatlösung bekannter Konzentration gemessen. Sie befand sich in einem U-Rohr, von dem der eine Schenkel in eine Kapillare ausgezogen war. Das Flüssigkeitsniveau in ihr befand sich im Mittelpunkt des Interferrikums und wurde nach Entmagnetisieren des Magneten mit Wechselstrom im Kathetometer eingestellt. Nach Erregen des Magneten mit 10 Amp. wurde im anderen Schenkel ein Unterdruck erzeugt, der das Niveau in der Kapillare an die ursprüngliche Stelle brachte. Dieser Unterdruck gegenüber der Atmosphäre wurde manometrisch gemessen. Diese hier wegen der geringen Vertikalausdehnung des Feldes angewandte Modifikation der Quinkeschen Methode dürfte sich außer bei einem störenden Gradienten auch bei nicht gut kalibrischen Kapillaren empfehlen, weil hier infolge der Kompensation der magnetischen Druckkräfte der Meniskus in der Kapillare immer an derselben Stelle beobachtet wird. Die Feldstärke beim Strom von 10 Amp. ergab sich so zu $4 \cdot 10^4$ Gauß.

Bei den Vorversuchen wurde ein technisches Röntgenrohr mit Hochvakuum verwendet, von dem das magnetische Streufeld durch ein Eisengehäuse möglichst abgeschirmt wurde. Außerdem wurde es mit horizontaler Achse auf einem besonderen Stativ befestigt, weil so das in der Symmetrieebene normal auf das Feld nahe horizontale Streufeld auf die horizontalen Kathodenstrahlen möglichst wenig einwirkte. Tatsächlich konnte so erreicht werden, daß der Brennfleck sich beim Erregen des Magneten nicht verlagerte. Doch waren wegen der durch diese Anordnung bedingten großen Entfernung zwischen Brennfleck und Interferrikum (30 cm) die Expositionszeiten außerordentlich groß. Als im Jahre 1930 von der Firma C. H. F. Müller die technische Kreuzfokusröhre mit Chromstahlmittelstück in den Handel kam, erschien die Möglichkeit gegeben, die Fokusdistanz weitgehend zu verkleinern. Denn der 8 cm lange, Glühkathode und Antikathode bedeckende, nur von vier kleinen Öffnungen

durchsetzte Stahlmantel bietet selbst schon weitgehende Schirmwirkung gegen das Magnetfeld, die durch zwei konzentrische Zylinder aus Eisenblech, die mit nur einem engen Loch zum Austritt des Strahlenbündels versehen waren, so weit verstärkt wurde, daß nun das Röntgenrohr in den Raum zwischen den Polwicklungen des Elektromagneten gebracht werden konnte, ohne daß durch das Streufeld eine Verlagerung des Fokus eintrat, obwohl jetzt die Richtung des Kathodenstrahles normal auf der Richtung des Streufeldes stand. So war der Abstand Antikathodenmittelpunkt—Substanz auf 12,5 cm verkleinert worden. Das Rohr hatte Cu-Antikathode und wurde durch einen Hochspannungsgleichrichter mit beiden Halbwellen der Hochspannung gespeist. Die Spannung entsprach einer Funkenstrecke (zwischen zwei Spitzen gemessen) von 5,5 cm entsprechend 45 kV. Eine größere Spannung würde den Anteil weißer Strahlung über der K_α-Strahlung des Cu $\lambda = 1{,}55$ Å zu sehr vergrößern und die Schärfe der Ringe weiter beeinträchtigen. Die Stromstärke im Rohr war 10 mA. Der äußere Eisenblechmantel und das Gehäuse des Elektromagneten waren geerdet.

Fig. 1 gibt einen Horizontalschnitt durch die Anordnung in 8facher Verkleinerung. Der innerste der drei konzentrischen Kreise zwischen den Polwicklungen *A A* des Elektromagneten ist der Schnitt durch den Stahlmantel des Rohres, dessen Antikathode durch ein Kreuz bezeichnet ist. Auf diesen Mantel ist eine mit vier Fenstern versehene Metallbuchse aufgeschraubt, die zur Halterung verwendet wurde. Sie wurde mit einem 16 cm hohen, 1 mm dicken Eisenblech umfaßt, das an einem massiven, an den Holmen des Elektromagneten gehalterten Holzrahmen befestigt war. Diese Befestigung ist ebenso wie die Metallbuchse des Röntgenrohres nicht gezeichnet. Der äußerste der konzentrischen Ringe ist ein 2 mm dickes, 30 cm hohes zylindrisches Eisenblech, dessen Halterung der Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet ist. Die Achse des Röntgenrohres mußte, da die Antikathodenfläche beim Kreuzfokusrohr normal zu ihr steht, um etwa 12° gegen die Vertikale geneigt werden. Die dadurch bewirkte Verzerrung der drei Kreise wurde bei der Zeichnung vernachlässigt. Am inneren Eisenmantel war eine Öffnung, an der ein Ansatz zur Be-

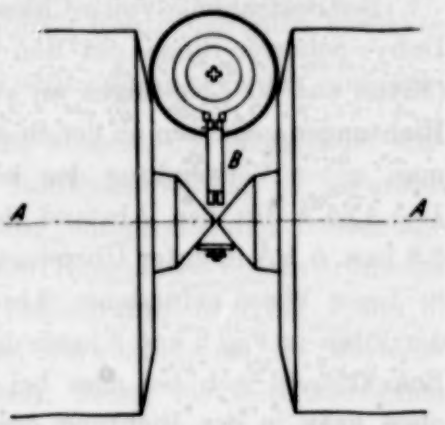


Fig. 1. 1/8 natürlicher Größe.

festigung des Blendenrohres B angebracht war, welches auch den äußeren Eisenmantel durchsetzte. Es trug an seinen Enden Bleiblenden von 1 mm lichter Weite, die ein paralleles kreisförmiges Strahlenbündel ausblendeten.

Der Primärstrahl traf normal auf den Mittelpunkt des in 19,8 mm Entfernung vom Zentrum des Interferrikums befindlichen ebenen Filmhalters (33 × 37 mm²). Er war an einem am Gehäuse des Magneten befestigten Hebel angebracht, wurde durch Federdruck an die Polschuhe gedrückt und durch einen Anschlag auf einem derselben in seiner Lage gesichert. Der Primärstrahl wurde durch ein an der Plattenumhüllung aus schwarzem Papier befestigtes kreisförmiges Bleiplättchen von etwa 3 mm Durchmesser abgeschirmt.

Ergebnisse und deren Verwertung. Da ein gewisser Parallelismus des zu untersuchenden Effektes mit dem Cotton-Mouton-Effekt zu erwarten war, wurde die Untersuchung an Flüssigkeiten mit großer Cotton-Moutonscher Konstante durchgeführt. Bei den Vorversuchen wurde Nitrobenzol verwendet, bei welchem Mc Farlan[1]) eben einen Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Streuung von Röntgenstrahlen konstatiert hatte. Die verwendete Apparatur war bei diesen Vorversuchen bis auf einige Details die beschriebene, es befand sich aber die Flüssigkeit nicht in einer Kapillare, sondern wurde zwischen den Polschuhen des Magneten durch Adhäsion festgehalten. Der Debye-Scherrer-Ring zeigte keine zentralen Asymmetrien.

Beim Salol, das unterkühlt 30 Minuten bestrahlt wurde, ergaben sich drei Ringe, die bei Betrachtung keine Andeutung einer Faserstruktur erkennen ließen.

Bei Bestrahlung von α-Chlornaphthalin ergaben sich zwei konzentrische Debye-Scherrer-Ringe mit den Durchmessern von 17,57 bzw. 10,25 mm (Mittel aus 30 Ablesungen an verschiedenen Aufnahmen in verschiedenen Richtungen gemessen an der Stelle größter Schwärzung). Daraus berechnet man unter Verwendung des bekannten Abstandes Film—Substanz mit $\lambda = 1{,}55$ Å für den Abstand der „beugenden Netzebenen" nach Bragg 3,8 bzw. 6,1 Å in guter Übereinstimmung mit den von Katz und Selman[2]) in dieser Weise gefundenen Abständen von 3,75 bzw. 5,9 Å. Die Skizzen der Filme in Fig. 2 und 3 legen die Stellen $A\ B\ C\ D$ fest. Die abgeschnittene Ecke befand sich bei dem bei der Bestrahlung vertikal stehenden Film oben links in der Richtung der Bestrahlung gesehen. Der eine Durchmesser AB war bei der Bestrahlung des Filmes horizontal, war also bei

[1]) Ronald L. Mc Farlan, Phys. Rev. **35**, 1469, 1930. — [2]) J. R. Katz u. J. Selman, ZS. f. Phys. **66**, 841, 1930.

der Aufnahme mit Feld parallel der Feldrichtung. Bei Andeutung einer Faserstruktur wäre ein Unterschied der Schwärzung der Stellen A und B gegenüber den Stellen C und D zu erwarten. Die unmittelbare Betrachtung ließ keine derartigen zentralen Asymmetrien erkennen.

Um die Genauigkeit dieser Angabe möglichst weit zu treiben, wurde, da bei den erzielten kleinen Schwärzungen das Goldberg-Photometer weniger empfindlich ist, eine Aufnahme mit Feld und eine ohne Feld mit dem Zeißschen lichtelektrischen Registrierphotometer vermessen. Dabei wurde jeder der beiden Filme längs der beiden zueinander normalen Durchmesser AB bzw. CD untersucht.

Beim Vergrößerungsverhältnis 1:2 konnten beide Filme längs eines Durchmessers auf der Registrierplatte 9×18 cm^2 registriert werden. Fig. 2 gibt eine 2fach verkleinerte Reproduktion einer Positivkopie der Registrierplatte, wenn beide Filme längs des Durchmessers AB durch das registrierende Lichtbündel durchgezogen wurden. Fig. 3 gibt Entsprechendes für Durchmesser CD. Es handelt sich im folgenden um die Werte der Ausschläge im Registrierphotogramm. Sie wurden an der Originalplatte von der Nullinie aus, die vollständiger Dunkelheit entspricht und in der Reproduktion als horizontale nicht-gezackte Linie erscheint, in Millimeter gemessen. Die beiden so ausgemessenen Registrierphotogramme ermöglichen quantitative Aussagen über die relativen Intensitäten der in der Ebene durch Magnetfeld und Röntgenstrahl bzw. in der Normalebene dazu abgebeugten Strahlen, durch folgende Überlegungen und Angaben.

Nach einem Befunde von W. Friedrich und P. P. Koch[1]) sowie von R. Glocker und W. Traub[2]) ist die durch Röntgenstrahlen bewirkte Schwärzung $S = \log_{10} \frac{J_0}{J}$ photographischer Schichten in dem Schwärzungsbereich $S < 1$, der im folgenden in Betracht kommt, mit genügender Annäherung proportional der Intensität der Röntgenstrahlung. Es wurden daher die Graufolien bekannter Schwärzung entsprechenden Ausschläge des Registrierphotometers bei unveränderten Konstanten des Instruments in derselben Weise bestimmt wie bei den Photogrammen in Fig. 2 und 3. Zu dieser Eichung wurden vier Graufolien verwendet, die im Martensphotometer folgende Schwärzungen ergaben, denen die untenstehenden Ausschläge des Registrierphotometers entsprachen.

---

[1]) W. Friedrich u. P. P. Koch, Ann. d. Phys. **45**, 414, 1914. — [2]) R. Glocker u. W. Traub, Phys. ZS. **22**, 345, 1921.

Schwärzung	0,720	1,057	1,096	1,490
Ausschlag	54	24,5	22	9

Aus diesen Daten wurde eine Kurve konstruiert, nach der die Ausschläge am Registrierphotogramm in Schwärzungen umgerechnet wurden.

Vor, zwischen und nach den beiden Filmen wurde Graufolie von der Schwärzung 0,720 in den Strahlengang des registrierenden Lichtbüschels eingeschaltet. Dazu wurden einige Millimeter breite Marken dieser Graufolie an entsprechenden Stellen der Glasplatte, auf welche die Filme montiert worden waren, befestigt. In Fig. 2 und 3 ist unter den Registrierphotogrammen eine Skizze der Stellung der beiden Filme auf dem Schlitten eingetragen. Die strichlierte Gerade gibt die Durchzugsrichtung des registrierenden Lichtbüschels. Ihre Punkte liegen unter den entsprechenden Punkten der Registrierkurve. Die erwähnten Eichmarken sind in Fig. 2 mit *M* bezeichnet. Das schraffierte Rechteck im inneren Debye-Scherrer-Ring bedeutet eine dunkle Graufolie, die aufgelegt wurde, um den hellen

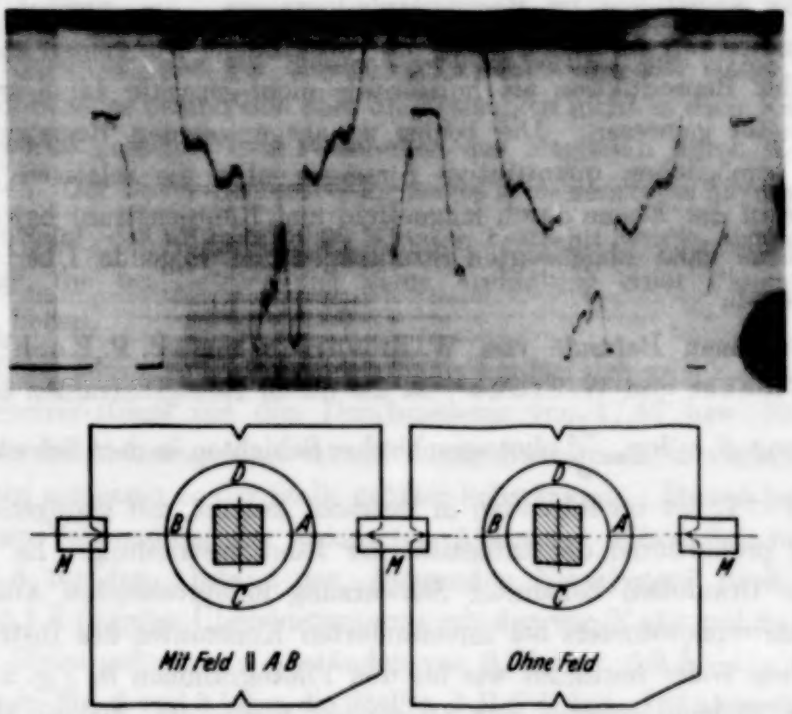


Fig. 2. $^1/_2$ natürlicher Größe.

Fleck am Orte des Primärstrahles zu verdunkeln, damit der Elektrometerfaden des Photometers nicht unnötig weit ausschlägt. In Fig. 2 und 3 erscheint das Registrierphotogramm 2mal verkleinert, die Skizze der Filme in natürlicher Größe.

Tabelle 1.

Verwertung der Daten des Registrierphotometers.

	Feld in 10^4 Gauß		A	B	C	D	$\frac{S_A + S_B}{S_C + S_D}$
Innerer Ring	0	Ausschläge	29 (52)	29_5 (54)	30 (56)	30_5 (54)	
		$100\,S$	95_5	96_5	97_5	95	1,00
	4	Ausschläge	40 (54)	39 (54)	41_5 (55)	42 (56)	
		$100\,S$	83	84_5	82_5	82_5	1,02
Äußerer Ring	0	Ausschläge	39 (52)	37 (54)	45 (56)	42 (54)	
		$100\,S$	82_5	86_5	79_5	81	1,05
	4	Ausschläge	49_5 (54)	48 (54)	58 (55)	56 (56)	
		$100\,S$	75	76	69_5	72	1,07

Wegen kleiner Schwankungen der Intensität des registrierenden Lichtbüschels zeigten die den erwähnten Eichmarken entsprechenden Ausschläge Abweichungen gegenüber dem Werte 54 im Betrage von $\pm$ 2 mm.

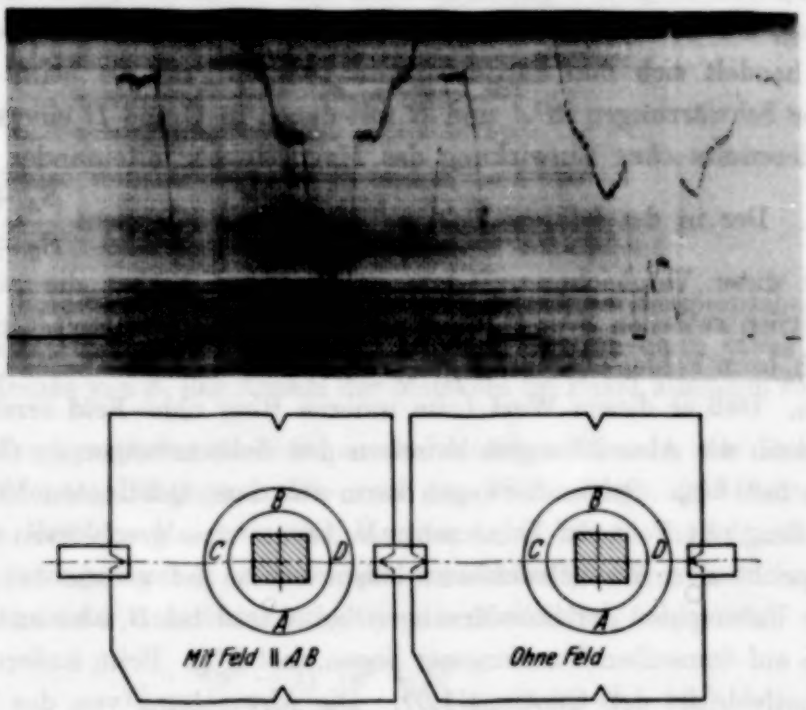


Fig. 3. $^1/_2$ natürlicher Größe.

Deswegen wurden die in Tabelle 1 angegebenen Ausschläge unter Berücksichtigung des Ausschlages bei der benachbarten Eichmarke so reduziert, daß sie einem Ausschlage 54 bei der Eichmarke entsprachen. Die Ausschläge bei den Eichmarken stehen eingeklammert neben den

Zahlen, zu deren Reduktion sie dann dienten. Die so reduzierten, bestimmten Stellen des Films entsprechenden Ausschläge ergaben unter Anwendung der erwähnten Eichtabelle die Schwärzung S an der betreffenden Stelle, deren hundertfacher Wert in der Tabelle angegeben ist. Der Umstand, daß die beiden Ringe bei der Bestrahlung verschiedene Abstände von der Substanz hatten, braucht nicht berücksichtigt zu werden, da es sich nur um relative Intensitäten längs desselben Ringes handelt. Ebensowenig braucht berücksichtigt zu werden, daß die Winkel, unter denen die abgebeugte Strahlung auf den Film fiel, bei den einzelnen Ringen verschieden waren. Von einer Subtraktion der geringen Schleierschwärzung (im Mittel 0,16) wurde abgesehen, da dadurch die Resultate in keiner Weise verändert würden. Der Ring, ob innerer oder äußerer, und welche der vier in Betracht kommenden Stellen $ABCD$ des Ringes, ist ebenfalls der Tabelle zu entnehmen. An den in Fig. 2 wiedergegebenen, längs der Durchmesser AB durchgeführten Registrierung kann sowohl innerer als äußerer Ring als minimaler Ausschlag festgelegt werden. Bei längs CD durchgeführten Registrierungen erschien der innere Ring als minimaler Ausschlag, der äußere als minimaler Anstieg des Ausschlages festgelegt.

Es handelt sich nun darum sowohl beim inneren als beim äußeren Ring, die Schwärzungen in A und B mit denen in C und D einerseits *mit* und andererseits *ohne* Einwirkung des Magnetfeldes miteinander zu vergleichen. Der in der letzten Kolonne angegebene Quotient $\frac{S_A + S_B}{S_C + S_D}$ ermöglicht diese Vergleichung, indem er gleichzeitig über die zufälligen Asymmetrien zwischen A und B und zwischen C und D mittelt. Im Idealfalle, d. h. beim Fehlen aller zufälligen Schwankungen müßte dieser Quotient $= 1$ sein. Daß er diesen Wert beim inneren Ring ohne Feld erreicht, ist Zufall; denn die Abweichungen zwischen den Schwärzungen in C und D betragen fast 3%. Schon deswegen kann aus dem Quotienten 1,02 beim inneren Ring mit Feld auf keine zentrale Asymmetrie geschlossen werden. Er entspricht den Versuchsfehlern; beispielsweise ist gerade bei diesem Ring der Unterschied der Schwärzungen bei A und bei B, also an Stellen, die beide auf demselben Durchmesser liegen, fast 2%. Beim äußeren Ring im Magnetfelde ist der Quotient 1,07. Die Abweichung von der Einheit erscheint auch hier durch Versuchsfehler bedingt. Denn beim äußeren Ring ohne Feld beträgt der Unterschied zwischen den Schwärzungen bei B und C 8,5% des Mittels über die Schwärzungen bei $ABCD$. Eine derartige Fehlergrenze von etwa 10% hat auch Yensen (l. c.) bei seinen photographischen Registrierungen von Debye-Scherrer-Kreisen ange-

nommen. Da, wie ausgeführt, bei einer und derselben Aufnahme die Intensität J der abgebeugten Röntgenstrahlung proportional der erzielten Schwärzung des Films ist, gibt uns der in der letzten Kolonne der Tabelle angeführte Quotient die Möglichkeit, die Intensität J_0 der in der Ebene durch Röntgenstrahl und Magnetfeld abgebeugten Strahlung mit der Intensität $J_{\pi/2}$ der in einer Ebene normal zur vorigen abgebeugten Strahlung zu vergleichen.

Als Resultat der Messungen folgt also, daß der Quotient $J_0/J_{\pi/2}$ im Magnetfeld von der Einheit um weniger als $^1/_{10}$ abweicht. Andererseits teilt mir Herr Peterlin als vorläufiges Resultat seiner erwähnten Arbeit (siehe S. 130) mit, daß

$$\frac{J_0}{J_{\pi/2}} = 1 + \frac{c\,Z\,(p_1 - p_2)\,H^2}{k\,T},$$

wo c ein Zahlenfaktor ist, von dem schon sicher steht, daß $1 < c < 3$ und für den $c \cong 2$ nach dem gegenwärtigen Stande der Arbeit am wahrscheinlichsten erscheint. Durch Vergleich beider Angaben über den Quotienten $J_0/J_{\pi/2}$ ergibt sich

$$\frac{c\,Z\,(p_1 - p_2)\,H^2}{k\,T} \leqq \frac{1}{10}.$$

Es muß also mit $kT = 4 \cdot 10^{-14}$ und $H = 4 \cdot 10^4$

$$Z\,(p_1 - p_2) \leqq 1{,}25 \cdot 10^{-24}. \qquad (1)$$

Es handelt sich nun darum, die Anisotropie der magnetischen Polarisierbarkeit einer einzelnen Molekel zu schätzen, um dann etwas über die obere Grenze von Z, der Anzahl der Molekeln im Paket aussagen zu können.

Die magnetische Anisotropie der Molekel ist auch die Ursache des Cotton-Mouton-Effektes. Die von der Wellenlänge des Lichtes λ abhängige Cotton-Moutonsche Konstante C hängt in folgender Weise mit der magnetischen Anisotropie zusammen[1]), wenn man wegen der angenommenen Rotationssymmetrie der Molekel $p_2 = p_3$ setzt

$$C = \frac{(n^2 - 1)\;(n^2 + 2)}{90\,n^2\,\lambda\,\gamma}\,(p_1 - p_2)\,(b_1 - b_2),$$

dabei bedeutet n den Brechungsindex außerhalb des Feldes (im folgenden überall $= 1{,}5$ angenommen), $b_1 - b_2$ die optische Anisotropie der Molekel,

[1]) E. Marx, Handbuch der Radiologie VI, S. 767ff.

den Unterschied der elektrischen Polarisierbarkeit für rasch wechselnde Felder in Richtung der Hauptachse und jener normal dazu. γ ist die mittlere Polarisierbarkeit für diese Felder, welche durch

$$\gamma = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{3}{4\pi N}$$

mit N, der Anzahl der Molekeln im cm³, wofür im folgenden immer $6 \cdot 10^{21}$ angenommen wurde, zusammenhängt. Mit diesen Angaben folgt unter Verwendung des von Cotton und Mouton[1]) an α-Chlornaphthalin bei $\lambda = 5{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm gemessenen $C = 26 \cdot 10^{-13}$ und von $kT = 4 \cdot 10^{-14}$

$$p_1 - p_2 = \frac{2{,}6 \cdot 10^{-51}}{b_1 - b_2}. \qquad (2)$$

Es ist also noch nötig, die optische Anisotropie zu schätzen, Das ermöglicht uns die von der Wellenlänge abhängige Konstante des Kerr-Effektes B. Nach Debye (l. c.) ist für den Fall, daß wir rotationssymmetrische Molekeln und einen Dipol in Richtung der Hauptachse annehmen

$$B = \frac{(n^2 - 1)\,(n^2 + 2)}{90\,n^2 \quad kT\lambda\gamma} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 \left[(a_1 - a_2)\,(b_1 - b_2) + \frac{\mu^2}{kT}(b_1 - b_2)\right],$$

wo ε die Dielektrizitätskonstante und μ das Dipolmoment bedeutet. a_1 bzw. a_2 ist die statische Polarisierbarkeit der Molekel in Richtung der Hauptachse bzw. normal darauf. Substituiert man für γ den obigen Wert und beachtet[2]), daß im dipolfreien Gliede

$$a_1 - a_2 = \frac{\varepsilon - 1}{n^2 - 1}(b_1 - b_2),$$

so ergibt sich

$$B = \frac{(n^2 + 2)^2\, 2\pi N}{135\, n^2\, kT\lambda} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 \left[\frac{\varepsilon - 1}{n^2 - 1}(b_1 - b_2)^2 + \frac{\mu^2}{kT}(b_1 - b_2)\right].$$

Für α Chlornaphthalin fehlen B und ε. Für α-Bromnaphthalin geben Landolt-Börnsteins Tabellen $B = 9 \cdot 10^{-7}$ bei $\lambda = 5{,}8 \cdot 10^{-5}$ und $\varepsilon = 5{,}2$ und Debye[3]) $\mu = 1{,}58 \cdot 10^{-18}$.

---

[1]) A. Cotton u. H. Mouton, Ann. chimie phys. **28**, 219, 1913. — [2]) H. A. Stuart, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **10**, 180. — [3]) P. Debye, Polare Molekeln. Nachtrag II.

Mit diesen Werten findet man aus obiger Gleichung

$$b_1 - b_2 = 0{,}8 \cdot 10^{-23} \quad \text{bzw.} \quad 2{,}6 \cdot 10^{-23}.$$

Diese für α-Bromnaphthalin gefundenen Werte können wegen der kleinen Unterschiede der Werte des μ bei α-Brom- bzw. α-Chlornaphthalin auch als angenähert gültig auch für α-Chlornaphthalin angenommen werden.

Diese Werte ergeben in (2) eingesetzt für die magnetische Anisotropie

$$p_1 - p_2 = 3{,}3 \cdot 10^{-28} \quad \text{bzw.} \quad 1 \cdot 10^{-28}.$$

Daraus folgt aus (1)

$$Z \leqq 4 \cdot 10^3 \quad \text{bzw.} \quad 1 \cdot 10^4.$$

Das so ermittelte Z ist als Schätzung einer oberen Grenze für die Anzahl der Molekeln, die zu einem Pakete vereinigt sind, aufzufassen. Es ist zu erwarten, daß diese Pakete in kristallinischen Flüssigkeiten größer sind, und tatsächlich haben sich bei ihnen Faserstrukturen der Debye-Scherrer-Ringe unter Einwirkung eines Magnetfeldes experimentell untersuchen lassen. Als erster hat Kast[1]) an der nematischen Phase von Para-Azoxyanisol gezeigt, daß der Debye-Scherrer-Ring sich im Magnetfeld in zwei Teile senkrecht zur Richtung des Feldes „aufspaltet". Diese Faserstruktur haben Glamann, Herrmann und Krummacher[2]) weiter untersucht. Diese Untersuchungen wurden von Herrmann und Krummacher[3]) bei Phenetolazoxybenzoesäureallylester auch auf die smektische Phase ausgedehnt. Vor kurzem ist es nun Kast[4]) gelungen, an der nematischen Phase von Paraazoxyanisol die durch Einwirkung eines *elektrischen* Feldes entstehende Faserstruktur zu untersuchen und die Resultate in folgender Weise theoretisch zu verwerten. Aus der bekannten Größe des molekularen Dipolmomentes des p-Azoxyanisols findet er, „daß in den Elementarteilchen der nematischen Schmelze mindestens 10^4 ausgerichtete molekulare Dipole enthalten sein müssen". Es erscheint so eine untere Grenze für die Pakete gegeben, oberhalb welcher die Flüssigkeit kristallinisch werden kann, die in einem gewissen Einklang steht mit der eben gegebenen oberen Grenze, unter der die Anzahl der Molekeln eines Paketes bei einer amorphen Flüssigkeit liegen muß. Weitere quantitative Erweiterung dieses Resultates, insbesondere Einengung der er-

---

[1]) W. Kast, Ann. d. Phys. (4) **83**, 418, 1927. — [2]) P. W. Glamann, K. Herrmann u. A. H. Krummacher, ZS. f. Krist. **74**, 73, 1930. — [3]) K. Herrmann u. A. H. Krummacher, ZS. f. Krist. **79**, 134, 1931. — [4]) W. Kast, ZS. f. Phys. **71**, 39, 1931.

wähnten oberen Grenze erscheint nur möglich, wenn es gelingen sollte, stärkere Magnetfelder anzuwenden und die zentralen Asymmetrien in den abgebeugten Debye-Scherrer-Kegeln genauer zu untersuchen, als es die Photometrierung photographischer Aufnahmen gestattet.

Die lichtelektrischen Registrierungen der Filme wurden mit dem Zeiss-schen Registrierphotometer der graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Leitung der genannten Anstalt, insbesondere Herrn Fachvorstand Prof. Krumpel für die freundliche Überlassung des Apparates und Herrn Dr. A. Stiegler für seine Hilfe bei Ausführung der Registrierungen aufrichtig zu danken.

Bei Ausführung der Versuche wurde ich von meinem Assistenten, Herrn Peterlin, auf das Wirksamste unterstützt, wofür ich ihm hier meinen Dank ausspreche.

Ljubljana, Physikalisches Institut der Universität.

Über fettlose hochvakuumdichte Metallventile[1]).

Von **F. Durau** in Münster i. W.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1934.)

Das in Fig. 1 im Durchschnitt gezeichnete Ventil besteht aus einer Rundmessingscheibe *A* mit der Durchbohrung *B* in der Mitte, die zu dem abzuschließenden Gefäß *C* führt. In das obere Ende dieser Durchbohrung wird mit Hilfe einer Stahlkugel eine Kugelkalotte *D* hineingepreßt, wobei darauf zu achten ist, daß der Druck senkrecht auf die Stahlkugel wirkt. Eine Stahlkugel *E* von demselben Durchmesser, die in eine passende Ausbohrung des Messing- bzw. Eisenstabes *F* fest eingekeilt ist, paßt in die Kalotte hinein. Um die Luft aus dem Zwischenraum zwischen Stahlkugel *E* und Stab *F* beim Evakuieren entfernen zu können, dient die Bohrung *G*. An die Rundmessingscheibe *A* wird nach Zwischenlegen eines Bleiringes *H* als Dichtung die Messingscheibe *I* mit Hilfe einer genügend großen Anzahl von Schrauben, die entweder durch die Bohrungen der Scheibe *A* hindurchgesteckt werden oder die als Schraubbolzen in die Scheibe *A* eingedreht sind, angepreßt. Ebenso ist das Gefäß *C* unter Zwischenlegen des Bleiringes *K* an die Scheibe *A* angeschraubt. An den Ansatz *L* der Scheibe *I* ist ein Federungskörper *M* aufgelötet, der an seinem anderen Ende einen in gleicher Weise angebrachten Messingflansch *N* trägt. Dieser wird durch die Messingscheibe *O*, in die der Stab *F* mit der Stahlkugel *E* eingeschraubt oder eingelötet ist, unter Zuhilfenahme eines Bleiringes *P* durch Zusammenschrauben verschlossen. Auf der Messingscheibe *O* ist das Metallstück *Q* mit Schrauben befestigt, in dessen Innengewinde die Knebelschraube *R* hineingedreht wird. Diese ist in einer aus der Zeichnung ersichtlichen Weise in den Rahmen *S* mit der Scheibe *T*, die zusammen mit der Knebelschraube aus einem Stück gedreht ist und zweckmäßig eine gewölbte Form

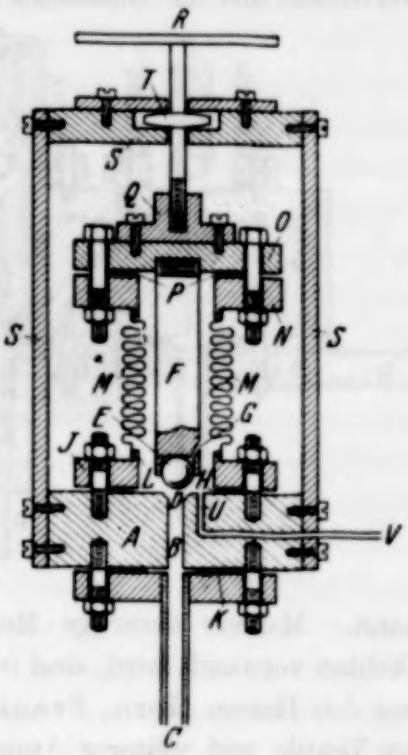


Fig. 1.

[1]) Die Ventile werden von der Firma Leybolds Nachf., Köln-Bayental, Bonner Straße 500, hergestellt.

besitzt, gelagert, so daß die in den Stab F eingelagerte Stahlkugel E gehoben und gesenkt und in die Kugelkalotte hineingepreßt werden kann; dabei wird der Federungskörper zusammengestaucht. Durch die in der Scheibe A befindliche Bohrung U, die in der Scheibe rechtwinklig verläuft und um 90° gedreht zu denken ist, da sie sonst an dem Tragrahmen S enden würde, wird das Ventil über das Rohr V an den zweiten Raum oder an die Diffusionspumpe angesetzt.

Aus Fig. 2 ist zu ersehen, wie man beliebig viele Ventile miteinander verbinden und die Glashähne von Versuchsapparaturen durch sie ersetzen

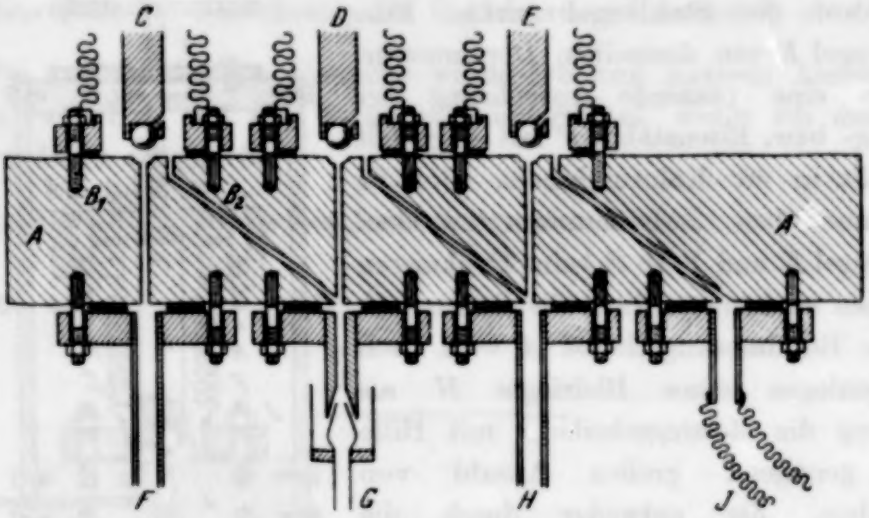


Fig. 2.

kann. Mehrere derartige Metallapparaturen, bei denen kein Fett zum Dichten verwandt wird, sind im Gebrauch. Darüber werde ich gemeinsam mit den Herren Horn, Franhsen und Tschoepe berichten. Als Träger der Ventile und weiterer Apparaturteile dient ein 30 mm dicker, 80 mm breiter und je nach der Zahl der Ventile und Apparaturteile genügend langer Messingquader A. In seine größte Seitenfläche sind sowohl nach unten wie nach oben Schraubbolzen B_1, B_2, B_3, ... in Kreisform eingedreht — bei den in Gebrauch befindlichen Apparaturen beträgt ihre Zahl 8 —, mit deren Hilfe die einzelnen Ventile und Apparaturteile unabhängig voneinander unter Anwendung von Bleiringen als Dichtung an den Messingquader angesetzt werden.

In der Fig. 2 sind z. B. die Ventile C, D und E, das Adsorptionsgefäß F, das McLeod G, das Gefäß H und die Leitung J zur Diffusionspumpe gezeichnet. Statt der Apparaturteile F, G und H können Tombakschläuche, die zu beweglichen Apparaturteilen führen oder ein Quecksilbermanometer oder ein Piranimanometer, bei dessen Anwendung außer den Fett- auch die

Quecksilberdämpfe vermieden werden, eingebaut werden. Wie diese Apparaturteile durch die in den Messingquader gebohrten Kanäle miteinander verbunden und durch die Ventile gegenseitig abgeschlossen werden können, ist aus der Fig. 2 ersichtlich.

Das in Fig. 1 gezeichnete Ventil ist wegen der Scheiben *A*, *I*, *N* und *O* und der Schrauben von erheblichem Gewicht und für manche Zwecke unpraktisch. Deshalb wurde das in Fig. 3 dargestellte Ventil konstruiert, das man, wie die folgenden Ausführungen zeigen werden, sehr leicht herstellen kann und bei dem die Schraubbolzen vermieden sind.

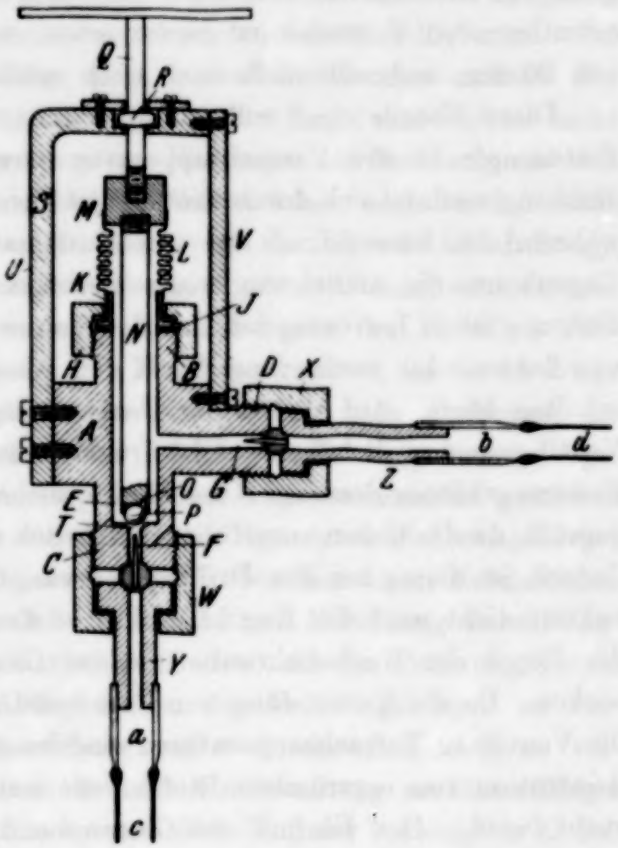


Fig. 3.

Aus einem Messingquader ist das Trägerstück *A* hergestellt, das die drei Schraubgewinde *B*, *C* und *D* besitzt und in dem der Hohlraum *E* ausgedreht ist, von dem die runden Bohrkanäle *F* und *G* ausgehen. Mittels der Überwurfmutter *H* kann nach Zwischenlegen des Bleiringes *I* der Messingkörper *K*, auf den der Federungskörper *L* aufgelötet ist, hochvakuumdicht angepreßt werden. In das andere Ende des Federungskörpers *L* ist eine dicke Metallscheibe *M* eingelötet. Ihre untere Fläche trägt den Stab *N* mit der Öffnung *O* und der Stahlkugel *P*. Letztere kann mit Hilfe der Knebelschraube *Q*, die in derselben Weise wie bei dem oben beschriebenen Ventil mit der gewölbten Scheibe *R* in dem Tragrahmen *S* gelagert ist, und deren Gewinde am unteren Ende in das in der Metallscheibe befindliche Gegengewinde eingedreht wird, in die Kugelkalotte *T*, die mit einer Stahlkugel in das obere Ende der Bohrung *F* eingedrückt wurde, eingesetzt werden. Der Tragrahmen *S* besteht aus den Teilen *U* und *V*, die durch Schrauben miteinander und an dem Metallkörper *A* befestigt sind. Mit Hilfe der Überwurfmuttern *W* und *X* können die Messingstücke *Y*

und Z mit dem Ventil hochvakuumdicht verbunden werden. Über die Art der Abdichtung wird in der folgenden Abhandlung berichtet. Falls an die Messingstücke Y und Z die Kupferrohre a und b angesetzt und an diese die Glasrohre c und d angeschmolzen sind, können diese Ventile in einfacher Weise in Glasapparaturen eingesetzt werden. Wählt man den Federungskörper L klein und macht man die Durchmesser der Bohrungen F und G gering, so läßt sich das Ventil in kleiner und leichter Form ausführen. Nach orientierenden Versuchen ist zu erwarten, daß sich Ventile mit Öffnungen von 20 mm, wahrscheinlich auch noch größer, herstellen lassen.

Diese Ventile sind vollständig ungefettet hochvakuumdicht, so daß Fettdämpfe in der Versuchsapparatur vermieden werden. Die Kugeldichtung zeichnet sich durch Einfachheit aus und hat sich sehr gut bewährt, während bei Verwendung des von Bodenstein[1]) benutzten Konus und Gegenkonus die Abdichtung viel schwieriger auszuführen ist. Die Kugeldichtung ist so hervorragend, daß das Vakuum selbst bei einem Überdruck von 6 Atm., das wochenlang durch den Kanal B gegen die Kugel wirkte, erhalten blieb. Auf Grund der Beobachtungen ist zu erwarten, daß das Ventil gegen noch höheren Überdruck hochvakuumdicht bleibt. Ob die Federungskörper derartige Überdrucke aushalten, wurde noch nicht nachgeprüft, da die bisher ausgeführten Arbeiten es nicht erforderlich machten. Jedoch ist dieses bei den Drilling-Federungskörpern zu erwarten. Hochvakuumdicht wird die Kugeldichtung in diesem Falle erst recht sein, da der Druck der Knebelschraube und der Gasdruck in derselben Richtung wirken. Da die Verwendung von Fett vollständig vermieden wird, können die Ventile in Versuchsapparaturen eingebaut werden, mit denen z. B. die Adsorption von organischen Stoffen, die sich leicht in Fett lösen, untersucht wird. Der Einfluß der Zusammendrückbarkeit der Wellen des Federungskörpers läßt sich, falls die Drucke innerhalb und außerhalb des Ventils sich voneinander unterscheiden, durch Verwendung von Drilling-Federungskörpern herabdrücken, experimentell feststellen und in Rechnung setzen. Stellt man die Knebelschraube z. B. bei Adsorptionsmessungen stets auf eine bestimmte Marke ein oder schließt man das Ventil oder drückt man die Stahlkugel schwach gegen die Kalotte, ohne daß eine vollständige Abdichtung erzielt wird, so sind auf diese Weise die Volumenänderungen zu vermeiden. Die Ventile schließen auch bei höheren Temperaturen dicht, während gefettete Hähne bei Temperaturen von über 35° kein einwandfreies Arbeiten mehr ermöglichen. Bei den zur Orientierung angestellten Versuchen wurde das Ventil auf Temperaturen zwischen 100 und 200° erhitzt.

[1]) M. Bodenstein u. W. Dux, ZS. f. phys. Chem. **85**, 297, 1913.

Ebenso lassen sich die Ventile bei tiefen Temperaturen verwenden, wo gefettete Hähne wegen des Zähwerdens des Fettes nicht mehr gedreht werden können.

Augenblicklich sind 12 dieser Ventile, von denen einige mehr als ein Jahr dauernd benutzt werden, im Gebrauch. Die Ventile lassen sich leicht herstellen, und es ist bisher keine Fehlkonstruktion vorgekommen. Weiter lassen sie sich bequem auseinandernehmen und reinigen, während dies bei vollständig zusammengelöteten Ventilen, die sich natürlich auch mit Hilfe der Federungskörper herstellen lassen, schwer zu bewerkstelligen ist. Bei zusammengelöteten Ventilen kann man vor allem die einwandfreie Beschaffenheit des Konus und Gegenkonus, bzw. der Kugel und Kalotte nicht nachprüfen. Selbst bei Verwendung von Bleiringen als Dichtung, die sich aus hochvakuumgeschmolzenem Blei herstellen und dazu noch durch Metalle mit höherem Schmelzpunkt ersetzen lassen (vgl. die folgende Abhandlung), können die Ventile ausgeheizt oder sogar aus vakuumgeschmolzenen Metallen hergestellt werden, wodurch die Gasabgabe der Metalle herabgedrückt werden kann. Versuche mit Metallapparaturen, in die derartige Ventile eingebaut worden sind, haben gezeigt, daß nach Ausheizen der Apparatur Stickstoffdrucke von etwa 0,1 mm wochenlang konstant geblieben sind, wobei mit einem empfindlichen Piranimanometer gemessen worden ist. Das Anlöten der für die Ventile benutzten Federungskörper kann mit Silberlot ausgeführt werden; nach den bisherigen Erfahrungen bleiben die Federungskörper dicht. Nach einer Mitteilung der Berlin-Karlsruher Industriewerke in Karlsruhe (Baden), die die Federungskörper geliefert haben, besteht die Möglichkeit, die Federungskörper zu verchromen, zu vernickeln, zu versilbern und wahrscheinlich auch zu vergolden, so daß die Ventile auch bei der Untersuchung reaktionsfähiger Gase benutzt werden können. Nach einer Mitteilung der Vereinigten Kugellagerfabriken, Schweinfurt, ist es möglich, die Stahlkugeln zu versilbern oder zu vergolden oder aus dem nichtrostenden Kruppstahl V 2 A herzustellen. Da das Zusammenstauchen der Federungskörper langsam erfolgen und dazu noch in sehr engen Grenzen gehalten werden kann, besteht bei der ausgezeichneten Elastizität der Federungskörper nicht die Gefahr, daß die Federungskörper infolge der mechanischen Beanspruchung mit der Zeit hart werden und reißen, wie es bei den federnden Platten des Bodenstein-Ventils eintreten kann.

Herrn Mechaniker August Schwind, der die Ventile mit Geschick hergestellt hat, möchte ich meinen besten Dank aussprechen.

Münster i. W., Physikalisches Institut der Universität, den 14. März 1934.

Über fettlose hochvakuumdichte Metallverschlüsse und -verbindungen[1]).

Von **F. Durau** in Münster i. W.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1934.)

Bei Versuchsapparaturen aus Metall ist es oft wünschenswert, daß sie zusammensetzbar sind. Eine Verbindung durch gefettete oder — beim Eisen — durch Quecksilber gedichtete Schliffe und Flansche hat den Nachteil, daß Fett- und Quecksilberdämpfe im Versuchsraum auftreten, abgesehen davon, daß die Verwendung von Schliffen nicht immer möglich ist. Ein Zusammenlöten der Apparatur ist mitunter unerwünscht, falls sie oft auseinandergenommen und gereinigt werden muß, vor allem dann, wenn Hohlräume durch kleine Öffnungen mit einem anderen Raum verbunden sind. Diese Abhandlung beschäftigt sich mit der Herstellung von fettlosen hochvakuumdichten Metallverschlüssen und -verbindungen.

Eine einfache und schon oft verwandte Hochvakuumdichtung ist in Fig. 1 im Querschnitt dargestellt. Zwei genügend dicke Scheiben *A* und *B* aus Messing, Eisen usw., die durch die Rohre *C* und *D* mit anderen Apparaturteilen verbunden werden können, werden nach Zwischenlegen eines Bleiringes *E* als Dichtung durch eine ausreichende Zahl von Schrauben aneinandergepreßt. Die Flansche mit ihren Durchbohrungen sind genormt, so daß ein Auswechseln möglich ist. Während die der Bleidichtung *E* zugekehrten Flächen der Flansche *A* und *B* geschliffen und poliert sind, worauf jedoch bei Verwendung von Blei als Dichtungsmaterial keine allzu große Sorgfalt gelegt zu werden braucht, wurden die obersten Schichten des Bleiringes mit einer Drahtbürste entfernt und seine Flächen ebenso wie die der Flansche zwecks Entfernung von Verunreinigungen und Fetten mit Benzol abgerieben. Da die Verbindung beim Erhitzen auf etwa 100 bis 200° hochvakuumdicht bleibt, kann sie im Gegensatz zu gefetteten Schliffen ausgeheizt werden. Die Gasabgabe der Metalle läßt sich noch dadurch herabdrücken, daß man vakuumgeschmolzene Metallflansche und Bleiringe verwendet. Ist der Flansch *B* nicht durchbohrt, so erhält man einen hochvakuumdichten Verschluß.

Aus Fig. 2 ist zu ersehen, wie nach demselben Verfahren der Hohlraum *B* eines Vierkantmessingblocks *A* durch den Deckel *C* nach Zwischen-

[1]) Die Herstellung hat die Firma Leybolds Nachf., Köln-Bayental, Bonner Straße 500, übernommen.

legen eines Bleiringes D hochvakuumdicht abgedichtet ist, wobei die Schraubbolzen E_1, E_2, E_3, ... in den Messingblock eingedreht sind. Nach den bisherigen Versuchen konnten Hohlräume von 90 mm Durchmesser mit Leichtigkeit abgedichtet werden, sicherlich wird sich dieses Verfahren auch bei noch größeren Durchmessern bewähren. Dagegen konnte durch eine Verschlußschraube nur bei Bleiringen mit kleinem Durchmesser ein hochvakuumdichter Abschluß erzielt werden; bei Bleiringen mit größerem Durchmesser versagte dieses Verfahren.

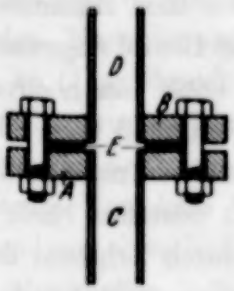


Fig. 1.

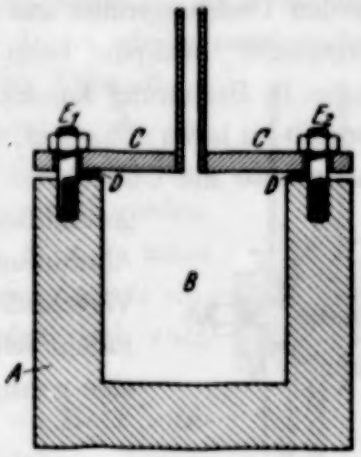


Fig. 2.

Wie auf Grund von Versuchen diese Abdichtungsart benutzt werden kann, um Glas- und Quarzfenster hochvakuumdicht in Metallapparaturen einzusetzen, zeigt Fig. 3. A ist die Wand des Raumes, in den hineingesehen werden soll, B eine genügend dicke kreisrunde Glas- bzw. Quarzscheibe, die durch den Flansch C, dessen Form aus der Zeichnung ersichtlich ist, mit Hilfe der in die Metallwand eingedrehten Schrauben D_1, D_2, D_3, ... gegen die Wand A gepreßt wird. Die Bleiringe E und F schützen die Glasplatte gegen eine ungleichmäßige Beanspruchung, wobei der Bleiring E gleichzeitig als Hochvakuumdichtung dient.

Ein weiterer Ausbau dieses Verfahrens gestattet, Stromzuführungen isoliert in das Innere der Apparatur hochvakuumdicht einzuführen. In Fig. 4 ist durch A eine Glas- bzw. Quarzplatte mit der Bohrung B dargestellt, durch die der Schraubbolzen C hindurchgeführt ist. D und E sind Bleiringe, um ungleichmäßige Belastungen auszugleichen, wobei D noch hochvakuumdicht abdichtet, und F eine Scheibe, die beim Drehen der Mutter G verhindern soll, daß sich die anderen Teile mitdrehen. Die Konstruktionen der Fig. 3 und 4 sind bei der Prüfung auf Brauchbarkeit erheblich erwärmt worden, so daß selbst ein Ausheizen möglich ist, ohne daß sie undicht werden. Metallapparaturen zur Untersuchung des lichtelektrischen Effektes und der Elektronenbeugung mit derartigen Fenstern und Stromzuführungen, in denen unter Verwendung des in der folgenden Ab-

handlung beschriebenen Verfahrens jungfräuliche Oberflächen im Hochvakuum erzeugt werden, sind im Bau.

Die in Fig. 1 und 2 dargestellten Dichtungen lassen sich höchstens bis zu Temperaturen vom Schmelzpunkt des Bleies verwenden. Um die Apparaturen bei höheren Temperaturen auszuheizen oder zu verwenden, wurden Dichtungsringe aus den Metallen Aluminium, Silber und Kupfer hergestellt. Während beim Blei auf die Politur der mit den Dichtungsringen in Berührung kommenden Flächen der Flansche keine allzu große Sorgfalt zu legen nötig war, wurden die Dichtungsringe aus diesen Metallen und ebenso die Oberflächen der Flansche vor dem Zusammensetzen plan geschliffen, poliert und mit Benzol abgewaschen. Bei den Aluminiumringen konnte leicht ein hochvakuumdichter Verschluß erzielt werden, während beim Silber in einigen Fällen selbst bei sehr starkem Anziehen der Schrauben eine geringe Undichtigkeit bestehen blieb, die meistens durch Erhitzen der Silberdichtung sich beheben ließ. Die zahlreichen Versuche wurden mit einem einzigen Silberring ausgeführt, der vor jeder abermaligen Verwendung ausgeglüht, plan geschliffen, poliert und mit Benzol abgerieben wurde. Mit Kupfer, das in verschiedenen Proben verwandt wurde, konnten bis auf einen einzigen Fall keine hochvakuumdichten Verschlüsse trotz starker Anziehung der Schrauben erzielt werden, so daß dieses Metall nach den bisherigen Erfahrungen und Versuchen als ungeeignet anzusehen ist.

Fig. 3.

Fig. 4.

Das in den Fig. 1 und 2 beschriebene Verfahren ist in manchen Fällen wegen des Gewichtes und des Volumens der Flansche in seiner Anwendung unpraktisch. Dieser Nachteil wird in der in Fig. 5 dargestellten Konstruktion, die selbst bei höheren Temperaturen vollständig hochvakuumdicht ist, vermieden. In ein Kupferrohr *A* ist ein Messingzylinder *B* mit dem Gewinde *C* und der Bohrung *D*, in deren äußeres Ende die Kugelkalotte *E* eingedrückt ist, wobei darauf zu achten ist, daß der Druck senkrecht ausgeführt wird, eingelötet. Mit Hilfe der Überwurfmutter *F* wird das Messingstück *G*, das den in der Zeichnung dargestellten Querschnitt, den Bohrkanal *H* und die nach dem eben beschriebenen Verfahren hergestellte Kugelkalotte *J* besitzt, unter Zwischenlegen einer durchbohrten Stahlkugel, die versilbert oder vergoldet werden oder aus dem nicht rostenden

Kruppstahl V 2 A bestehen kann, gegen den Messingzylinder *B* gepreßt. Die einen Durchmesser von 6,5 mm besitzende Stahlkugel hatte eine Bohrung von 2 mm und wurde mittels eines Drahtes, der in der Mitte umgeknickt war, dessen Enden gegen die Bohrwand der Kugel drückten und dessen Knick in den Bohrkanal *H* hineinragte, in der richtigen Lage festgehalten. Schmilzt man an die Kupferrohre *A* und *K* Glasrohre an, so lassen sich zwei Glasapparaturen zusammensetzen und leicht wieder auseinandernehmen. Ebenso kann das in Fig. 3 der vorigen Abhandlung gezeichnete Ventil in feststehende Glasapparaturen, da nur die Überwurfmuttern *W* und *X* gedreht werden brauchen, eingebaut werden. Kann der anzusetzende Teil gedreht werden, so kann das zu *C* gehörende Gegengewinde (Fig. 5) unter Weglassen der Überwurfmutter *F* in das Messingstück *G* eingedreht werden, da nach angestellten Versuchen sich auch dieses vereinfachte Verfahren bewährt hat.

Fig. 5.

Bei Verwendung einer Vollkugel läßt sich ein Rohr hochvakuumdicht abschließen. Nach diesem Verfahren konnte selbst eine Durchbohrung von 20 mm mit einer Stahlkugel von 28 mm Durchmesser hochvakuumdicht abgeschlossen werden. Ob noch größere Durchbohrungen verschlossen werden können, müssen weitere Versuche entscheiden. Wie man mit Hilfe einer Vollkugel einen Raum gegen einen zweiten öffnen und schließen kann, ist bei Beschreibung der Ventile in der vorhergehenden Abhandlung berichtet worden.

Münster i. W., Physikalisches Institut der Universität, den 14. März 1934.

Über Verwendung von Federungskörpern[1]) in der Hochvakuumtechnik.

Von **F. Durau** in Münster i. W.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1934.)

Um Bewegungen im Hochvakuum auszuführen, werden in zahlreichen Untersuchungen, von denen willkürlich die von Millikan[2]), Vieweg[3]), Ende[4]), Mönch[5]), Strothäcker[6]), Lass und Rupp[7]) herausgegriffen seien, entweder das magnetische Verfahren, bei dem ein Eisenstück in der Apparatur mit Hilfe eines Magneten oder einer stromdurchflossenen Spule außerhalb der Apparatur bewegt wird[8]), oder das Drehen von Schliffen benutzt, wobei im letzten Falle noch Fettdämpfe in die Apparatur hineindringen, wenn man nicht die von Lass und Rupp verwandte Ausfrierfalle benutzt. Diese beiden Verfahren reichten nicht aus, um eine Elektronenbeugungsapparatur zu konstruieren, in der eine Reihe von Bewegungen (Variieren des Einfalls- und des Ausfallswinkels unabhängig voneinander, Erzeugung von jungfräulichen Oberflächen im Hochvakuum, Heben, Senken und Neigen eines Tischchens, auf dem der Kristall mit der zu untersuchenden Fläche sich befindet, Vor- und Rückwärtsbewegen der Haltevorrichtung des Kristalls auf dem Tischchen) ausgeführt werden mußten. Dieses wurde durch Anwendung von Federungskörpern verwirklicht. Damit ist ein neues Konstruktionselement[9]) in die Hochvakuumtechnik eingeführt, das sich durch seine Vielseitigkeit auszeichnet, so daß ich mich damit begnügen muß, auf einige Anwendungsmöglichkeiten hinzuweisen; selbst bisher im Hochvakuum schwer auszuführende Bewegungen lassen sich ohne allzu große Schwierigkeiten vornehmen.

Fig. 1 zeigt, wie man dieses Verfahren selbst in Glasapparaturen — die Verwendung in Metallapparaturen ist bei Benutzung des in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Verfahrens der fettlosen hochvakuumdichten Metallverschlüsse und -verbindungen sehr einfach —

---

[1]) Geliefert von den Berlin-Karlsruher Industrie-Werken, Karlsruhe (Baden). — [2]) R. A. Millikan, Phys. ZS. **17**, 217, 1916. — [3]) R. Vieweg, Ann. d. Phys. **74**, 146, 1924. — [4]) W. Ende, Phys. ZS. **30**, 477, 1929. — [5]) G. Mönch, ZS. f. Phys. **65**, 233, 1930. — [6]) J. Strothäcker, ZS. f. Phys. **64**, 248, 1930. — [7]) N. Lass u. E. Rupp, Ann. d. Phys. **11**, 611, 1931. — [8]) Vgl. die Ausführungen von H. Gericke, Dissertation Greifswald 1932. — [9]) Die Firma Leybolds Nachf., Köln-Bayental, Bonner Straße 500, stellt derartige Apparaturteile, die an Metallapparaturen angesetzt oder an Glasapparaturen angeschmolzen werden können, her.

anwenden kann, wobei gefettete Schliffe vollständig vermieden sind und wie eine Kreisscheibe um jeden beliebigen ablesbaren Winkel gedreht werden kann. In den Boden eines Glasrohres A ist ein Glasrohr B eingeschmolzen, an das ein Kupferrohr C angesetzt ist. Letzteres trägt eine Messingstange D, auf deren oberen Ende eine Kreisscheibe E drehbar gelagert ist, deren untere Hälfte mit einem Kranz von Zähnen besetzt ist. In die Seitenwand des Rohres A gegenüber der Scheibe E ist ein Glasrohr F eingeschmolzen, an das das Kupferrohr G angesetzt ist[1]). An dieses ist der

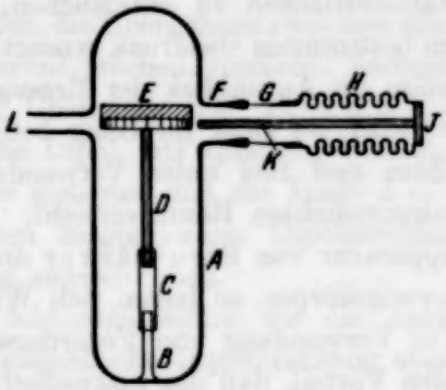


Fig. 1.

Fig. 2.

Federungskörper H angelötet, dessen anderes Ende durch Einlöten einer Metallplatte I vakuumdicht verschlossen und in die ein Stab K eingeschraubt ist, dessen Länge so bemessen ist, daß, falls das Glasrohr A über das Glasrohr L evakuiert ist, das freie Ende des Stabes K sich in der Nähe des Zahnkranzes befindet. Versuche haben ergeben, daß sich die Scheibe E leicht um jeden beliebigen Winkel drehen läßt. Aus der Fig. 2 ist zu ersehen, wie die Scheibe E mit Hilfe des Stabes K und des an der Scheibe befestigten Stiftes M gedreht werden kann.

Auf ähnliche Weise kann man ein Tischchen im Hochvakuum heben, senken und neigen und eine Haltevorrichtung für den Kristall vor- und rückwärtsschieben, so daß die Elektronenbeugung an verschiedenen Stellen der Oberfläche, die gleichfalls noch mit Hilfe von Federungskörpern im Hochvakuum erzeugt wird, untersucht werden kann[2]). Weiter läßt sich im Hochvakuum bei Anwendung von Federungskörpern eine Platte längs eines Spaltes verschieben oder die Breite eines Spaltes einstellen. Befestigt

[1]) Die Anschmelzung ist von der Glasbläserei R. Schmidt, Berlin O 34, Libauer Str. 21, ausgeführt worden. — [2]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

man an der Stange K der Fig. 1 und 2 irgendeinen Gegenstand, etwa einen Spalt oder eine photographische Platte, so lassen sich diese an bestimmte Stellen des exakuierten Raumes bringen. Mit Hilfe eines Federungskörpers kann man bei der Untersuchung des Voltaeffektes nach der Kondensatormethode die Gegenelektrode heben, senken und den Abstand genau messen.

Weiter lassen sich unter Verwendung von Federungskörpern jungfräuliche Oberflächen durch Schaben, Feilen oder Zersägen erzeugen. In einer Veröffentlichung: „Ein exakter Nachweis der Adsorption von Gasen an jungfräulichen Salzoberflächen[1])" sind die Forderungen dargelegt worden, die man an ein einwandfreies Adsorbens stellen muß. Um die Adsorption an jungfräulichen Metalloberflächen zu untersuchen, müssen diese im Hochvakuum oder in einem bestimmten Gasdruck erzeugt werden, so daß im letzten Fall die Adsorption im Augenblick der Erzeugung der Oberfläche stattfinden kann. Dies wird bei einer im Gang befindlichen Untersuchung durch Feilen von Zinn und Blei unter Verwendung von Federungskörpern in einem hochvakuumdichten Raum erreicht.

Ersetzt man in der Versuchsapparatur von Strothäcker die Eisenstücke mit den Spulen durch Federungskörper, so lassen sich Wägungen im Vakuum einfach ausführen. Die Verwendung von Federungskörpern hat bei manchen Untersuchungen den Vorteil, daß das magnetische Eisen vermieden wird. In welcher Weise die Federungskörper bei der Konstruktion von fettlosen hochvakuumdichten Ventilen verwandt worden sind, ist in der Abhandlung: „Über fettlose hochvakuumdichte Metallventile[2])" berichtet worden.

Nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen scheinen die Federungskörper, die sich durch ihre Elastizität auszeichnen, für die Konstruktion von Manometern, die bei Berücksichtigung einer entsprechenden Arbeitsmethode bis zum Atmosphärendruck brauchbar sein werden, geeignet zu sein, wobei die Meßgenauigkeit schon bei den orientierenden Versuchen etwa 0,25 mm Hg beträgt, worüber nach Abschluß der Untersuchung berichtet wird.

Münster i. W., Physikalisches Institut der Universität, den 14. März 1934.

---

[1]) F. Durau u. A. Horn, Naturwissensch. **21**, 528, 1933. — [2]) F. Durau, ZS. f. Phys. **89**, 143, 1934.

Über die Intensitäten magnetischer Dipollinien.

Von **J. Blaton** in Wilno.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. März 1934.)

Es werden Auswahlregeln und Intensitätsformeln für die magnetische Dipolstrahlung abgeleitet und für die $^1S \to {}^3P$- und $^1D \to {}^3P$-Übergänge in der p^2-Konfiguration angewendet.

§ 1. Einleitende Betrachtungen.

In einer vor kurzem erschienenen Note[1]) wurde die Deutung einiger Pb I-Linien, die Übergängen zwischen den metastabilen Termen der $6p^2$-Konfiguration entsprechen, versucht. Insbesondere wurde die Linie $\lambda = 4618$ Å, die dem Übergange $6\,p^2\,{}^3P_1 - 6\,p^2\,{}^1S_0$ entspricht, und sowohl für die elektrische Dipol- wie Quadrupolstrahlung verboten ist[2]), als magnetische Dipollinie gedeutet und die Linie $\lambda = 7330$ Å ($6\,p^2\,{}^3P_1 - 6\,p^2\,{}^1D_2$) einer gemischten magnetischen Dipolstrahlung und elektrischen Quadrupolstrahlung zugeschrieben.

Im folgenden wollen wir die Auswahlregeln und Intensitätsformeln für die magnetische Dipolstrahlung ableiten und in einem Spezialfalle die Intensitäten explizite berechnen.

Ebenso wie die elektrische Dipolstrahlung durch ein zeitlich veränderliches elektrisches Moment, so ist die magnetische Dipolstrahlung durch ein zeitlich veränderliches magnetisches Moment bestimmt[3]). Aus dem magnetischen Moment $\hat{M}$ berechnet man das elektromagnetische Feld der magnetischen Dipolstrahlung ähnlich wie das elektromagnetische Feld der elektrischen Dipolstrahlung aus dem elektrischen Moment: man hat nur $\hat{E}$ durch $\hat{H}$ und $\hat{H}$ durch $-\hat{E}$ zu ersetzen ($\hat{E}$ und $\hat{H}$ bedeuten die elektrische bzw. die magnetische Feldstärke). Es ist daher:

$$\hat{H} = -\frac{1}{c^2 r_0}\ddot{\hat{M}}_\perp, \quad -\hat{E} = \left[\frac{\hat{r}_0}{r_0}\hat{H}\right],$$

wo $\hat{r}_0$ der von der Lichtquelle zum Beobachtungspunkt weisende Vektor, r_0 sein Absolutbetrag ist und $\perp$ die Projektion auf die zu $\hat{r}_0$ senkrechte Ebene bedeutet.

---

[1]) J. Blaton u. H. Niewodniczański, Phys. Rev. **45**, 64, 1934. — [2]) Für die Dipolstrahlung wegen der Laporteschen Auswahlregel, für die Quadrupolstrahlung wegen des Übergangsverbotes $J = 0 \to J = 1$. — [3]) H. C. Brinkman, Dissertation Utrecht 1932; vgl. auch A. Rubinowicz u. J. Blaton, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **11**, 176, 1932.

Die in der Zeiteinheit vom magnetischen Dipol ausgestrahlte Energie ergibt sich daraus zu:

$$J^M = \frac{2}{3c^3}\overline{\dot{M}^2} \tag{1}$$

oder, für eine harmonische Schwingung des magnetischen Momentes von der Frequenz ν_s

$$\dot{M} = \dot{M}_s e^{2\pi i \nu_s t} + \tilde{\dot{M}}_s e^{-2\pi i \nu_s t}$$

wird

$$J_s^M = \frac{4(2\pi\nu_s)^4}{3c^3}\{|M_{sx}|^2 + |M_{sy}|^2 + |M_{sz}|^2\}, \tag{2}$$

wo $\sim$ die Bildung des konjugiert-komplexen Wertes anzeigt.

Die Möglichkeit, eine magnetische Dipolstrahlung auszusenden, ist beim *Atom* an das Vorhandensein des Elektronenspins gebunden. Besäßen nämlich die Elektronen keinen Spin, so wäre das magnetische Moment dem Drehimpuls $\dot{P}$ des Atoms proportional. Letzteres ist aber eine Bewegungskonstante, seine Komponenten bilden deshalb Diagonalmatrizen, verschwinden also für Übergänge. Infolge der magnetischen Anomalie des Spins ist zwar der Drehimpuls, aber nicht mehr das magnetische Moment, eine Bewegungskonstante. Es treten dann auch nichtdiagonale Matrixelemente des magnetischen Moments auf, die Übergängen entsprechen, bei denen eine magnetische Dipolstrahlung ausgesandt wird.

Die Auswahlregeln für die magnetische Dipolstrahlung wurden für den Fall der Russell-Saunders-Koppelung von Brinkman (l. c.) angegeben: es soll $\Delta J = \pm 1$ sein, während alle anderen Quantenzahlen *ungeändert* bleiben. Es sind dies Übergänge zwischen den verschiedenen Niveaus eines mehrfachen Terms. Da jedoch die Russell-Saunders-Koppelung nur einen idealen Grenzfall darstellt, so sind diese Auswahlregeln niemals streng erfüllt und werden um so leichter durchbrochen, je größer die Abweichung von der Russell-Saunders-Koppelung ist.

Es ist zunächst sofort einzusehen, daß für die innere Quantenzahl J bei der magnetischen Dipolstrahlung streng dieselben Auswahlregeln gelten wie bei der elektrischen Dipolstrahlung, nämlich $\Delta J = 0, \pm 1$ mit Ausschluß $J = 0 \to J = 0$. Die magnetische Dipolstrahlung wird ja durch die Matrixelemente des Vektors des magnetischen Moments bestimmt, diese Auswahlregeln für J gelten aber für jeden Vektoroperator[1]). Ebenso lassen sich die bekannten Intensitätsformeln der elektrischen Dipolstrahlung für die Zeeman-Komponenten sofort auf die magnetische Dipolstrahlung über-

[1]) C. Eckart, Rev. Modern Phys. **2**, 305, 1930.

tragen. Die Polarisation der Zeeman-Komponenten bei der magnetischen Dipolstrahlung ist aber eine andere wie bei der elektrischen Dipolstrahlung: die $\Delta m = 0$-Komponenten, die Schwingungen des magnetischen Moments in der Feldrichtung entsprechen, sind nämlich im Quereffekt nach (1) senkrecht (σ) und die $\Delta m = \pm 1$-Komponenten, die zirkularen Schwingungen des magnetischen Moments in der Ebene senkrecht zur Feldrichtung entsprechen, parallel (π) polarisiert, im Gegensatz zur elektrischen Dipolstrahlung. Im Längseffekt ist das Polarisationsbild das gleiche wie bei der elektrischen Dipolstrahlung, nämlich linkszirkular polarisierte $m \to m - 1$-Komponenten und rechtszirkular polarisierte $m \to m + 1$-Komponenten.

Unsere weiteren Überlegungen wollen wir im Rahmen der unrelativistischen Theorie des Spinelektrons durchführen, da vorläufig nur im Rahmen dieser Theorie sich eine einigermaßen geschlossene Behandlung des Mehrelektronenproblems ermöglichen läßt.

Für die weiteren Überlegungen benötigen wir den Ausdruck für die Komponenten des Drehimpulsoperators eines f-Elektronensystems:

$$\hat{P} = \sum_{i=1}^{f} [\hat{r}_i \hat{p}_i] + \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}, \quad \hat{\sigma} = \sum_{i=1}^{f} \hat{\sigma}_i. \tag{3}$$

$\hat{r}$ bedeutet hier den Ortsvektor des i-ten Elektrons, $p_{ik} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_{ik}}$ die k-te Komponente des Impulsoperators des i-ten Elektrons, $\hbar$ das durch 2π dividierte Planck sche Wirkungsquantum und $\hat{\sigma}_i$ den linearen Vektoroperator im Spinraum des i-ten Elektrons, dessen Komponenten $\sigma_{ix}, \sigma_{iy}, \sigma_{iz}$ die Paulischen Spinmatrizen:

$$\sigma_{ix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_{iy} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_{iz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

sind.

Das magnetische Moment erhalten wir aus (3) durch Multiplikation des Bahnanteils des Drehimpulses mit $-\frac{e}{2mc}$ ($-e$ = Elektronenladung) und des Spinanteils des Drehimpulses mit $-\frac{e}{mc}$ [1]):

$$\begin{aligned} \hat{M} &= \left(-\frac{e}{2mc}\right) \sum_{i=1}^{f} [\hat{r}_i \hat{p}_i] + \left(-\frac{e}{mc}\right) \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma} \\ &= \left(-\frac{e}{2mc}\right) \hat{P} + \left(-\frac{e}{2mc}\right) \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma} \\ &= \left(-\frac{e}{mc}\right) \hat{P} - \left(-\frac{e}{2mc}\right) \sum_{i=1}^{f} [\hat{r}_i \hat{p}_i]. \end{aligned}$$

[1]) Was aber nur in der von uns betrachteten unrelativistischen Näherung gilt; vgl. W. Pauli, Handb. d. Phys. XXIV, 2. Aufl., S. 239, 1933.

Da die Komponenten von $\dot{P}$ für Übergange verschwinden, so erhalten wir für das einem bestimmten Übergange $n \to n'$ zugeordnete magnetische Moment:

$$\dot{M}_{n'n} = -\frac{e\hbar}{4mc}(\dot{\sigma})_{n'n} \tag{4}$$

oder

$$\dot{M}_{n'n} = +\frac{e}{2mc}\Big(\sum_{i=1}^{f}[\dot{r}_i\,\dot{p}_i]\Big)_{n'n}. \tag{4a}$$

Für die folgenden Rechnungen werden wir nur (4) benutzen.

§ 2. Bestimmung der Matrixelemente von $\dot{M}$.

Die Wellenfunktion eines f-Elektronensystems läßt sich in der Pauli-schen Theorie des Spinelektrons durch ein System von 2^f-Funktionen der Raumkoordinaten allein ausdrücken:

$$\psi(q_1, q_2, \cdots, q_f, s_1, s_2, \cdots, s_f) = \sum_{\nu_1, \nu_2, \cdots, \nu_f} \psi_{\nu_1 \nu_2 \cdots \nu_f}(q_1, q_2, \cdots, q_f)\, u_{\nu_1} v_{\nu_2} \cdots w_{\nu_f}.$$

In q_i sind die Raumkoordinaten x_i, y_i, z_i des i-ten Elektrons zusammengefaßt, s_i ist die (in bezug auf die z-Achse definierte) Spinkoordinate des i-ten Elektrons, die nur die Werte $\pm\frac{1}{2}$ annehmen kann. Den Werten $s_i = \frac{1}{2}$ bzw. $s_i = -\frac{1}{2}$ sei $\nu_i = 1$ bzw. $\nu_i = 2$ zugeordnet. u_1, u_2 bzw. v_1, v_2 sind die Basisvektoren im Spinraum des ersten bzw. zweiten Elektrons.

Es ist nun leicht einzusehen, wie der Operator:

$$\sigma_{iz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

auf die Wellenfunktion wirkt. Es ist nämlich:

$$\sigma_{iz}\, u_{\nu_1} v_{\nu_2} \cdots \bar{v}_{\nu_i} \cdots w_{\nu_f} = \pm\, u_{\nu_1} v_{\nu_2} \cdots \bar{v}_{\nu_i} \cdots w_{\nu_f},$$

($\bar{v}_1, \bar{v}_2$ sind die Basisvektoren im Spinraum des i-ten Elektrons), je nachdem $\nu_i = 1$ oder 2 ist. Daraus folgt:

$$\sigma_{iz}\,\psi = -\sum_{\nu_1 \cdots \nu_f} (-1)^{\nu_i}\, \psi_{\nu_1 \nu_2 \cdots \nu_f}\, u_{\nu_1} v_{\nu_2} \cdots w_{\nu f}$$

und daher:

$$\sigma_z\,\psi = -\sum_{\nu_1 \cdots \nu_f} [(-1)^{\nu_1} + (-1)^{\nu_2} + \cdots (-1)^{\nu_f}]\, \psi_{\nu_1 \nu_2 \cdots \nu_f}\, u_{\nu_1} v_{\nu_2} \cdots w_{\nu_f}.$$

Die Matrixelemente von σ_z sind daher für den Übergang $n \to n'$ gegeben durch:

$$(\sigma_z)_{n'n} = -\sum_{\nu_1 \cdots \nu_f} [(-1)^{\nu_1} + (-1)^{\nu_2} + \cdots (-1)^{\nu_f}] \int \bar{\psi}^{n'}_{\nu_1 \nu_2 \cdots \nu_f} \psi^{n}_{\nu_1 \nu_2 \cdots \nu_f} \mathrm{d}q, \tag{5}$$

wo $\mathrm{d}q$ das Volumelement im Konfigurationsraume bedeutet.

(5) können wir noch vereinfachen, wenn wir berücksichtigen, daß bei gleichzeitiger Vertauschung von Raum- und Spinkoordinaten zweier Elektronen, ψ mit -1 multipliziert wird, also:

$$\psi_{\nu_1 \cdots \nu_i \cdots \nu_j \cdots \nu_f}(q_1 \cdots q_i \cdots q_j \cdots q_f) = -\psi_{\nu_1 \cdots \nu_j \cdots \nu_i \cdots \nu_f}(q_1 \cdots q_j \cdots q_i \cdots q_f).$$

Daraus folgt aber unmittelbar:

$$\int \tilde{\psi}^{n'}_{\nu_1 \nu_2 \cdots \nu_i \cdots \nu_j \cdots \nu_f} \psi^{n}_{\nu_1 \nu_2 \cdots \nu_i \cdots \nu_j \cdots \nu_f} \mathrm{d}q = \int \tilde{\psi}^{n'}_{\nu_1 \nu_2 \cdots \nu_j \cdots \nu_i \cdots \nu_f} \psi^{n}_{\nu_1 \nu_2 \cdots \nu_j \cdots \nu_i \cdots \nu_f} \mathrm{d}q. \tag{6}$$

Sind s von den f-Zahlen $\nu_1, \nu_2 \ldots \nu_f$ gleich 2 und $f - s$ gleich 1, so wird:

$$-[(-1)^{\nu_1} + (-1)^{\nu_2} + \cdots (-1)^{\nu_f}] = f - 2s. \tag{7}$$

In der Summe von (5) treten $\binom{f}{s}$-Glieder auf, für welche (7) gilt. Wegen (6) werden sie offenbar alle einander gleich. Wir erhalten also schließlich:

$$(\sigma_z)_{n'n} = \sum_{s=0}^{f} \binom{f}{s} (f-2s) \int \tilde{\psi}^{n'}_{\underbrace{1 1 \cdots 1}_{(f-s)\text{-mal}} \underbrace{2 2 \cdots 2}_{s\text{-mal}}} (q_1 \cdots q_f)\ \psi^{n}_{\underbrace{1 1 \cdots 1}_{(f-s)\text{-mal}} \underbrace{2 2 \cdots 2}_{s\text{-mal}}} (q_1 \cdots q_f)\, \mathrm{d}q. \tag{8}$$

Die Matrixelemente $(\sigma_x \pm i\sigma_y)_{n'n}$ brauchen wir nicht mehr zu berechnen, da sie mit $(\sigma_z)_{n'n}$ in der aus der Matrixdarstellung eines Vektors bekannten Weise zusammenhängen[1]). Für diese Matrixelemente gelten natürlich auch die bekannten Summensätze:

$$\tfrac{1}{2}\sum_m |(\sigma_x + i\sigma_y)_{n'm+1,\,nm}|^2 = \tfrac{1}{2}\sum_m |(\sigma_x - i\sigma_y)_{n'm-1,\,nm}|^2 = \sum_m |(\sigma_z)_{n'm,\,nm}|^2 \tag{9}$$

(m bedeutet hier die magnetische Quantenzahl des Anfangszustandes.)

Die Intensität der gesamten magnetischen Dipolstrahlung beim Übergange $n \to n'$ ergibt sich durch Summierung über die magnetische Quantenzahl m aus (2), (4) und (9):

$$I^{M}_{n \to n'} = \frac{e^2 h^2}{4 m^2 c^5} (2\pi \nu_{n'n})^4 \sum_m |(\sigma_z)_{n'm,\,nm}|^2. \tag{10}$$

Aus (8) folgt sogleich eine zweite Auswahlregel für die magnetische Dipolstrahlung, die als Analogon zur Laporteschen Auswahlregel für die elektrische Dipolstrahlung aufgefaßt werden kann. Sämtliche zu einem Zustand gehörigen Funktionen $\psi_{\nu_1 \nu_2 \cdots \nu_f}(q_1, q_2 \ldots q_f)$ bleiben nämlich bei einer Spiegelung der Raumkoordinaten aller Elektronen am Kern entweder ungeändert (gerade Terme) oder aber sie ändern ihr Vorzeichen

[1]) W. Pauli, l. c. S. 182.

(ungerade Terme). Es ist daher $(\sigma_z)_{n'n}$ immer gleich Null, wenn n und n' Terme von verschiedenem Spiegelungscharakter sind[1]).

Es können also magnetische Dipolübergänge nur zwischen zwei geraden bzw. zwischen zwei ungeraden Termen stattfinden. Da die Laportesche Auswahlregel solche Übergänge für die elektrische Dipolstrahlung ausschließt, so kann niemals bei einem bestimmten Übergang elektrische und magnetische Dipolstrahlung ausgesandt werden. Wohl aber sind im allgemeinen Übergänge möglich, bei denen neben der magnetischen Dipolstrahlung auch eine elektrische Quadrupolstrahlung auftritt. Es läßt sich zeigen, daß für solche „gemischte" Übergänge die Intensität des ausgestrahlten Lichtes gleich ist der Summe der Intensitäten der beiden an diesem Übergang beteiligten Multipolstrahlungen.

Es können aber auch Übergänge vorkommen, die *nur* für die magnetische Dipolstrahlung erlaubt sind und für welche die Quadrupolstrahlung exakt verschwindet. Es sind dies z. B. die Übergänge $J = 0 \rightleftarrows J = 1$, $J = \frac{1}{2} \rightarrow J = \frac{1}{2}$. Ebenso können im Zeeman-Effekt einer Linie, die einer gemischten Strahlung entspricht, gewisse Komponenten nur für die Quadrupolstrahlung und gewisse Komponenten nur für die magnetische Dipolstrahlung erlaubt sein, wie man ohne weiteres aus den Intensitätsformeln für den Zeeman-Effekt der Dipolstrahlung und den entsprechenden Formeln für die Quadrupolstrahlung entnimmt.

Ein Übergang von der Art $J = 0 \rightarrow J = 1$ zwischen geraden Termen, der also *nur* für die magnetische Dipolstrahlung erlaubt ist, wurde im Pb I-Spektrum beobachtet[2]). Es handelt sich hier um den Übergang vom metastabilen $6\,p^2\,{}^1S_0$-Zustand in den $6\,p^2\,{}^3P_1$-Zustand. Insbesondere ist das Auftreten einer erzwungenen elektrischen Dipolstrahlung bei den Versuchsbedingungen von Niewodniczanski wohl unwahrscheinlich, und es liegt nahe anzunehmen, daß in diesem Falle eine reine magnetische Dipolstrahlung auftritt.

§ 3. Berechnung der Intensitäten in einem Spezialfalle.

Von Stevenson[3]) wurden die Intensitäten der Übergänge zwischen allen in der p^2-Konfiguration vorkommenden Termen berechnet für den Fall, daß die elektrostatische Wechselwirkung groß ist gegenüber der Spin-

[1]) Diese Auswahlregel gilt ganz allgemein für axiale Vektoroperatoren, ebenso wie die Laportesche Auswahlregel ganz allgemein für polare Vektoroperatoren gilt. Vgl. E. Wigner, Gruppentheorie, S. 287. Braunschweig 1931. — [2]) H. Gieseler u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **34**, 374, 1925; N. K. Sur, Phil. Mag. **2**, 633, 1926; H. Niewodniczański, Phys. Rev. **44**, 854, 1933. — [3]) A. F. Stevenson, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 298, 1932.

Bahn und Spin-Spin-Wechselwirkung. Da jedoch Stevenson Quadrupolstrahlung und magnetische Dipolstrahlung nicht trennt und nur die Gesamtintensitäten berechnet, so ist aus seinen Rechnungen nicht zu ersehen, welche Linien der magnetischen Dipolstrahlung und welche der Quadrulpolstrahlung zuzuordnen sind, bzw. in welchem Maße die beiden Komponenten bei den Übergängen mit gemischter Strahlung zur Gesamtintensität beitragen[1]). Dies ist aber von praktischer Bedeutung, da der Zeeman-Effekt einer magnetischen Dipollinie sich wesentlich von dem einer Quadrupollinie unterscheidet.

Fig. 1 illustriert, welche Übergänge innerhalb der p^2-Konfiguration gemäß den von uns gefundenen Auswahlregeln für die Quadrupolstrahlung allein (Q), welche für die magnetische Dipolstrahlung allein (M) und welche sowohl für die Quadrupol- als auch für die magnetische Dipolstrahlung (G) erlaubt sind. (Der einzige nicht eingezeichnete Übergang $^1S_0 \rightarrow {}^3P_0$ ist für jede Multipolstrahlung verboten.)

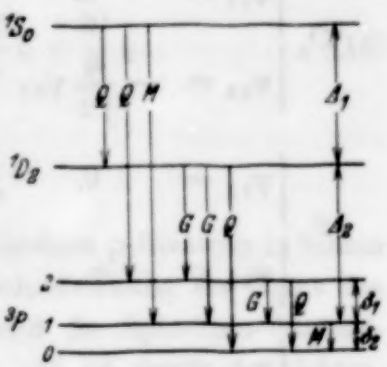


Fig. 1.

Wir wollen nun unter Benutzung der von Stevenson für die Zustände der p^2-Konfiguration angegebenen Eigenfunktionen, die Intensität der magnetischen Dipolstrahlung berechnen, die bei den in Frage kommenden Übergängen ausgestrahlt wird. Wir müssen dann für den nur für die magnetische Dipolstrahlung erlaubten Übergang $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ gerade die von Stevenson berechnete Intensität erhalten. Für die unter Aussendung einer gemischten Strahlung verlaufenden Übergänge werden wir durch einen Vergleich mit Stevensons Gesamtintensitäten ein Maß des Anteils der magnetischen Dipolstrahlung an der Gesamtstrahlung erhalten.

Wir wollen noch bemerken, daß unsere nun folgenden Rechnungen sich nicht ohne weiteres auf den vorher erwähnten Fall der Pb I-Linien anwenden lassen, da im Pb I, wie dies aus seinem Termschema zu ersehen ist, Termabstand und Multiplettaufspaltung von gleicher Größenordnung sind, die elektrostatische Wechselwirkung also von gleicher Größenordnung wie die vom Spin herrührende magnetische Wechselwirkung ist. Einen gewissen Anhaltspunkt dürften die folgenden Rechnungen aber auch für die im Laboratorium beobachteten Pb I-Linien bieten. Wir hoffen aber in einer besonderen Untersuchung auf diese Frage zurückzukommen.

[1]) Die Gesamtstrahlung bezeichnet er im Gegensatz zu uns als Quadrupolstrahlung.

Für den nun zu betrachtenden Fall zweier Elektronen geht (8) über in:

$$(\sigma_s)_{n'n} = 2\int(\tilde{\psi}_{11}^{n'}\psi_{11}^{n} - \tilde{\psi}_{22}^{n'}\psi_{22}^{n})\,\mathrm{d}q. \tag{11}$$

Die uns allein interessierenden Eigenfunktionen ψ_{11} und ψ_{22} der einzelnen Zustände stellen wir in (12) zusammen[1]):

	$m =$	-2	-1	0	$+1$	$+2$
$^1S_0$	$\psi_{11} =$			$\frac{c_7}{\sqrt{6}}\varphi_a$		
	$\psi_{22} =$			$-\frac{c_7}{\sqrt{6}}\varphi_c$,		
$^1D_2$	$\psi_{11} =$	0,	0,	$-\frac{c_3}{2\sqrt{3}}\varphi_a$,	$\frac{c_3}{2}\varphi_b$,	$\frac{c_3}{\sqrt{2}}\varphi_c$
	$\psi_{22} =$	$-\frac{c_3}{\sqrt{2}}\varphi_a$,	$\frac{c_3}{2}\varphi_b$,	$\frac{c_3}{2\sqrt{3}}\varphi_c$,	0,	0
$^3P_2$	$\psi_{11} =$	0,	0,	$-\frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_a$,	$\frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_b$,	φ_c
	$\psi_{22} =$	$-\varphi_a$,	$\frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_b$,	$\frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_c$,	0,	0
$^3P_1$	$\psi_{11} =$		0,	$\frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_a$,	$-\frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_b$	
	$\psi_{22} =$		$\frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_b$,	$\frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_c$,	0	
$^3P_0$	$\psi_{11} =$			$\frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_a$		
	$\psi_{22} =$			$-\frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_c$		

(12)

Hier bedeuten:

$$\varphi_a = \frac{1}{N}\{\Phi_1^0(1)\,\Phi_1^{-1}(2) - \Phi_1^0(2)\,\Phi_1^{-1}(1)\},$$

$$\varphi_b = \frac{1}{N\sqrt{2}}\{\Phi_1^{-1}(1)\Phi_1^1(2) - \Phi_1^{-1}(2)\Phi_1^1(1)\},\quad N = 24\pi\int_0^\infty R^2 r^2\,\mathrm{d}r^2). \tag{12a}$$

$$\varphi_c = \frac{1}{N}\{\Phi_1^0(1)\,\Phi_1^1(2) - \Phi_1^0(2)\,\Phi_1^1(1)\},$$

und

$$\Phi_1^u = 3\,P_1^u R \quad (|u| \leqq 1). \tag{12b}$$

[1]) ψ_{11} bzw. ψ_{22} sind jene Funktionen, die im Ausdruck für die Eigenfunktion bei Stevenson [l. c., Gleichung (4, 1) und (4, 26)] als Faktoren bei $\chi_a(1)\,\chi_a(2)$ bzw. $\chi_b(1)\,\chi_b(2)$ auftreten. — [2]) A. F. Stevenson, l. c. Gleichung (4, 7); das dort eingeführte $C = \frac{1}{2}N^2$.

Im Argument von Φ_1^u stehen 1 und 2 an Stelle der Raumkoordinaten des ersten bzw. zweiten Elektrons; R bedeutet den radialen Anteil der Eigenfunktion des einzelnen Elektrons und die

$$P_k^u = (k-u)!\,(1-\mu^2)^{u/2}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,\mu}\right)^{k+u}\frac{(\mu^2-1)^k}{2^k\,k!}\,e^{i\,u\,\varphi} \qquad (\mu = \cos\vartheta)$$

sind Kugelfunktionen, für welche

$$\int P_k^u(\vartheta\,\varphi)\,\widetilde{P}_{k'}^{u'}(\vartheta\,\varphi)\sin\vartheta\,\mathrm{d}\,\vartheta\,\mathrm{d}\,\varphi = \delta_{u\,u'}\,\delta_{k\,k'}(k+u)!\,(k-u)!\,\frac{4\,\pi}{2k+1} \tag{13}$$

gilt. Die Koeffizienten c_3 und c_7 in (12) sind nach Stevenson (l. c., Gleichung 4, 27) bestimmt durch:

$$c_3 = \frac{175}{12}\,\xi + \frac{25}{9}\,\eta, \quad c_7 = \frac{25}{6}\,\xi + \frac{20}{9}\,\eta. \tag{14}$$

Hier ist[1]):

$$\xi = \frac{T'}{D_2'}, \quad \eta = \frac{\eta_0}{D_2'},$$

wobei η_0 die Spindublettaufspaltung für ein einzelnes p-Elektron in einem zentralen Kraftfeld ist und T' durch die Wechselwirkung des Spins des einen Elektrons mit der Bahn des zweiten und die Spin-Spin-Wechselwirkung der beiden Elektronen bestimmt ist. D_2' ist durch die elektrostatische Wechselwirkung der beiden Elektronen gegeben.

Die aus der Figur ersichtlichen Termabstände berechnen sich aus T', D_2' und η_0 zu:

$$\Delta_1 = \frac{9}{25}D_2', \quad \Delta_2 = \frac{6}{25}D_2', \quad \delta_1 = \frac{2}{3}\,\eta_0 - \frac{13}{2}\,T', \quad \delta_2 = \frac{1}{3}\,\eta_0 + \frac{5}{4}\,T'.$$

Man kann also aus den experimentellen Termdifferenzen ξ und η ermitteln.

Die angenäherte Theorie liefert $\Delta_2 = \frac{2}{3}\,\Delta_1$, während die experimentellen Werte z. B. für O III und N II davon stark abweichen. Man wird daher, wie dies Stevenson tut, bei der Benutzung der experimentellen Werte zur Berechnung von ξ und η für D_2' den Mittelwert von $\frac{25}{9}\,\Delta_1$ und $\frac{25}{6}\,\Delta_2$ einsetzen. Dann wird:

$$\xi = \frac{4}{25}\,\frac{2\,\delta_2 - \delta_1}{2\,\Delta_1 + 3\,\Delta_2}, \quad \eta = \frac{3}{25}\,\frac{5\,\delta_1 + 26\,\delta_2}{2\,\Delta_1 + 3\,\Delta_2}.$$

---

[1]) Wir kürzen ein wenig Stevensons Schreibweise ab, indem wir anstatt seiner Größen $T, D_2, C, \eta_1 - \eta_2$ die Größen $T' = \frac{T}{C}$, $D_2' = \frac{D_2}{C}$, $\eta_0 = \eta_1 - \eta_2$ einführen.

Die Matrixelemente von σ_z lassen sich nun für die einzelnen Übergänge ohne weiteres angeben. Die einzigen in (11) auftretenden Integrale bestimmen sich gemäß (12a), (12b) und (13) zu:

$$\int |\varphi_a|^2 \, d\tau_1 \, d\tau_2 = \int |\varphi_b|^2 \, d\tau_1 \, d\tau_2 = \int |\varphi_c|^2 \, d\tau_1 \, d\tau_2 = 1. \tag{15}$$

Wir summieren die Quadrate der Matrixelemente von $(\sigma_z)_{n'm,\,nm}$ über alle m und erhalten aus (11), (12) und (15) für

$$S_{n \to n'} = \sum_m |(\sigma_z)_{n'm,\,nm}|^2$$

die Werte:

$$S_{^1D_2 \to {}^3P_2} = 5\,c_3^2, \; S_{^1D_2 \to {}^3P_1} = \frac{5}{3}\,c_3^2, \; S_{^1S_0 \to {}^3P_1} = \frac{4}{3}\,c_7^2,$$

$$S_{^3P_2 \to {}^3P_1} = \frac{10}{3}, \; S_{^3P_1 \to {}^3P_0} = \frac{8}{3}. \tag{16}$$

Für alle anderen Übergänge ist $S_{n \to n'} = 0$. Daraus ergeben sich gemäß (10) und (14) die Intensitäten zu:

$$I^M_{^1D_2 \to {}^3P_2} = \frac{e^2\hbar^2}{m^2c^5}(2\pi\nu_{n'n})^4 \cdot \frac{625}{3 \cdot 12^3} \cdot 5\,(21\,\xi + 4\,\eta)^2,$$

$$I^M_{^1D_2 \to {}^3P_1} = \frac{e^2\hbar^2}{m^2c^5}(2\pi\nu_{n'n})^4 \cdot \frac{1}{3}\,\frac{625}{3 \cdot 12^3}\,5\,(21\,\xi + 4\,\eta)^2,$$

$$I^M_{^1S_0 \to {}^3P_1} = \frac{e^2\hbar^2}{m^2c^5}(2\pi\nu_{n'n})^4 \cdot \frac{25}{3 \cdot 18^2}\,(15\,\xi + 8\,\eta)^2.$$

Die Gesamtintensitäten für diese Übergänge sind nach Stevenson[1]):

$$I^G_{^1D_2 \to {}^3P_2} = \frac{e^2\hbar^2}{m^2c^5} \cdot (2\pi\nu_{n'n})^4 \, \frac{625}{3 \cdot 12^3}\,(2097\,\xi^2 + 768\,\xi\,\eta + 80\,\eta^2)$$

$$I^G_{^1D_2 \to {}^3P_1} = \frac{e^2\hbar^2}{m^2c^5}(2\pi\nu_{n'n})^4 \, \frac{1}{3} \cdot \frac{625}{3 \cdot 12^3} \cdot (1989\,\xi^2 + 768\,\xi\,\eta + 80\,\eta^2)$$

$$I^G_{^1S_0 \to {}^3P_1} = \frac{e^2\hbar^2}{m^2c^5}(2\pi\nu_{n'n})^4 \, \frac{25}{3 \cdot 18^2} \cdot \frac{1}{4}\,(39\,\xi + 16\,\eta)^2.$$

Wie aus den Formeln zu ersehen ist, erhalten wir für die unter gemischter Strahlung verlaufenden Übergänge, für den Anteil der magnetischen Dipolstrahlung, Intensitäten, die größer sind als die von Stevenson berechneten Gesamtintensitäten. Ferner finden wir für den bloß unter magnetischer Dipolstrahlung verlaufenden Übergang $^1S_0 - {}^3P_1$ eine kleinere

---

[1]) Wobei wir seine Intensitätsformeln (2, 4) und (5, 6) noch mit 4π multiplizieren, da sie sich auf das in den Raumeinheitswinkel ausgestrahlte Licht beziehen.

Intensität als Stevenson. In den in η quadratischen Gliedern stimmen unsere Formeln genau mit den Stevensonschen überein und weichen voneinander nur in den ξ und ξ^2 enthaltenden Gliedern ab.

Dies Resultat erscheint zunächst paradox. Es ist aber zu berücksichtigen, daß die Eigenfunktionen Stevensons nur in erster Näherung gültig sind. Für Tripletterme, die nicht sehr von normalen abweichen, ist ξ sehr klein im Verhältnis zu η (normales Triplett $\delta_1 = 2\,\delta_2$ also $\xi = 0$). Z. B. ist für O III $\xi \simeq \eta \cdot 10^{-2}$. Die von uns berechneten Intensitäten stimmen in diesem Falle mit den von Stevenson berechneten bis auf etwa 1% überein. Innerhalb dieser Fehlergrenzen ist also auch für die „gemischten" Übergänge ${}^1D_2 \to {}^3P_2$ und ${}^1D_2 \to {}^3P_1$ die Gesamtstrahlung als magnetische Dipolstrahlung anzusprechen.

Schließlich bemerken wir noch, daß die Intensität der magnetischen Dipolstrahlung bei den Übergängen ${}^3P_2 \to {}^3P_1$ und ${}^3P_1 \to {}^1P_0$ nach (10) und (16)

$$I^M_{{}^3P_2 \to {}^3P_1} = \frac{5}{6}\frac{e^2\hbar^2}{m^2c^5}(2\pi\nu_{n'n})^4, \quad I^M_{{}^3P_1 \to {}^3P_0} = \frac{2}{3}\frac{e^2\hbar^2}{m^2c^5}(2\pi\nu_{n'n})^4$$

beträgt, in Übereinstimmung mit Brinkman [l. c., Gleichung (60)].

Zum Schluß möchte ich dem *Fundusz Kultury Narodowej* bestens für die Gewährung eines Stipendiums danken, welches mir die Ausführung der vorliegenden Arbeit ermöglichte.

Wilno, Physikalisches Institut der Universität, den 15. März 1934.

Magnetische Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung von Kaliumjodid und Wasser in der Lösung.

Von **B. Cabrera** und **H. Fahlenbrach** in Madrid.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1934.)

In wässerigen Lösungen von Kaliumjodid werden mit steigender Konzentration die Wassermoleküle schrittweise depolymerisiert. Kurz vor der Sättigung der Lösung sind alle Moleküle frei von Polymeren. Die Hydratation von K J in wässeriger Lösung wächst mit steigender Temperatur und steigender Konzentration. Bei Zimmertemperatur ist die Hydratation für alle Konzentrationen praktisch Null. Ein Vergleich mit den Resultaten Suhrmann und Breyers über das ultrarote Absorptionsspektrum liefert eine glänzende Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden.

1. Wasser ist die Flüssigkeit, die schon seit langen Jahren einer molekulartheoretischen Deutung die größten Schwierigkeiten bereitet hat, da fast alle ihre Eigenschaften sich von denen anderer Flüssigkeiten grundlegend unterscheiden. Allgemein vertritt man heute die Ansicht, daß Wasser im Normalzustand aus zwei verschiedenen Polymeren oder auch aus zwei Komplexen verschiedener Konstitution besteht. Die magnetischen Resultate an Wasser konnten bis vor kurzem noch sehr wenig zu den Fragen der Polymerisation beisteuern, da man in einem zu kleinen Temperaturintervall arbeitete und da die Genauigkeit der Experimente noch Wünsche übrig ließ. Es schien fast so, als wenn die magnetischen Resultate gegen die Polymerisationstheorie des Wassers sprechen würden. Die Polymerisationstheorie fordert, daß mit zunehmender Temperatur die Eispolymere immer mehr verschwinden. Magnetisch fanden wir[1]) einen geradlinigen Temperaturverlauf der Suszeptibilität, der danach sehr schwer zu deuten war. Durch unsere neueren umfangreichen Untersuchungen glauben wir jedoch ein recht starkes Licht zur Klärung dieses Problems herbeigetragen zu haben. Wir untersuchten zuerst die Suszeptibilität des Eises und ihre Temperaturabhängigkeit bis zu -60^0 C[2]). Weitere Untersuchungen zu tieferen Temperaturen sind in Vorbereitung. Es scheint aus ihnen zu resultieren, daß der Gehalt an Eisform im Wasser von 0^0 C jedenfalls kleiner als 20% ist. Danach fanden wir durch eingehende magnetothermische Untersuchungen[3])

---

[1]) B. Cabrera und H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **82**, 759, 1933. — [2]) B. Cabrera und H. Fahlenbrach, An. d. Soc. Esp. Fis. Quim. **31**, 405, 1933. — [3]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **85**, 568, 1933.

an anderen organischen Substanzen in den primären Alkoholen günstiger liegende Parallelerscheinungen zu der des Wassers. Allgemein zeigt die Gesamtheit dieser Untersuchungen, daß man für Wasser wie auch für die Alkohole sowohl die flüssige wie auch die feste Phase als „polymer" anzusehen hat[1]). Ja, vielleicht ist die Polymerisation sogar eine allgemeine Erscheinung in den Gebieten um den Schmelzpunkt. Speziell Wasser ist erst oberhalb 120° C frei von Polymeren. (Die experimentellen Angaben hierzu werden an anderer Stelle eingehender gebracht.) Erst oberhalb 120° ist die magnetische Suszeptibilität unabhängig von der Temperatur. Das steht in hinreichend guter Übereinstimmung zu Dipolmessungen von M. Jona[2]). Die erfreuliche Tatsache an den neueren verschiedenartigen Untersuchungen über die Eigenschaften des Wassers besteht darin, daß alle Untersuchungen sich mehr und mehr auf einen gemeinsamen Nenner bringen lassen, daß entgegengerichtete Feststellungen immer mehr verschwinden. Man beginnt dem bisher hier herrschenden Wirrwarr ein Ende zu bereiten, indem man die einzelnen Methoden und Ergebnisse kritischer beleuchtet[3]).

2. Schon vor einiger Zeit haben die verschiedenartigsten Untersuchungen zeigen können, daß sich die betreffenden Eigenschaften des Wassers bei Salzzusatz ändern. Ohne auf Vollständigkeit der Literaturangaben Anspruch zu erheben, seien hier nur erwähnt: die Debye-Scherrer-Aufnahmen von Meyer[4]), die Untersuchungen über den Raman-Effekt von Gerlach[5]) und von Cabannes und de Riels[6]), die Bestimmung des Tyndall-Kegels von Schade und Lohfert[7]) und Ultrarotmessungen von Collins[8]). Sobald man aber an einen quantitativen Vergleich der verschiedenen Resultate geht, stößt man auf große Widersprüche. Die Schwierigkeiten liegen unter anderem darin, daß man es hier mit mehreren, sich summierenden Effekten zu tun hat. Neben einer Beeinflussung des Molekularzustandes des Wassers können Hydratationen und Wechselwirkungen der Salz- und Wassermolekeln eine nicht unerhebliche Rolle spielen. Und doch versprechen gerade derartige Untersuchungen wichtige Aufschlüsse über den Molekularzustand des Wassers. Kürzlich erschien dann eine außerordentlich interessante Arbeit von Suhrmann und Breyer[9])

---

[1]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, C. R. **197**, 379, 1933. — [2]) M. Jona, Phys. ZS. **20**, 14, 1919. — [3]) Vgl. z. B. O. Redlich, Monatshefte für Chemie **54**, 874, 1929. — [4]) H. H. Meyer, Ann. d. Phys. **5**, 701, 1930. — [5]) W. Gerlach, Phys. ZS. **31**, 695, 1930. — [6]) J. Cabannes u. J. de Riels, C. R. **198**, 30, 1934. — [7]) H. Schade u. H. Lohfert, Kolloid-ZS. **51**, 65, 1930. — [8]) J. R. Collins, Phys. Rev. **20**, 486, 1922. — [9]) R. Suhrmann u. F. Breyer, ZS. f. phys. Chem. (B) **20**, 17, 1933.

über Ultrarotmessungen an Wasser und in Wasser gelösten Salzen. Mit großer Genauigkeit gemachte Experimente lieferten sehr interessante Ergebnisse, die magnetisch nachzuprüfen und zu ergänzen ein großes Interesse versprach. Schon Redlich[1]) hatte auf die gute Übereinstimmung und den hohen Wert gerade der magnetischen und der Ultrarotmessungen für die Interpretation des Molekularzustandes des Wassers hingewiesen. Die Genauigkeit der Beobachtungen ist danach noch weitgehend heraufgesetzt worden. In der Tat scheinen bei dem heutigen Stand der Meßtechnik die beiden Untersuchungsmethoden die einzigen zu sein, die hier sichere Resultate gewährleisten. Gerade heute sieht man den großen Wert magnetischer Untersuchungen für die Klärung wichtiger Fragen der Chemie mehr und mehr allgemein ein[2]). Die Untersuchungen von Suhrmann und Breyer legten uns nahe, zuerst mit der magnetischen Untersuchung von wässerigen Kaliumjodidlösungen zu beginnen, da sich hier im ultraroten Absorptionsspektrum der größte Effekt ergab. Wir hatten in der Wahl Glück, da sich der Gesamteffekt hier einfach in die Einzeleffekte analysieren läßt. Die Ergebnisse von Auer[3]) haben gezeigt, daß das nicht immer der Fall ist.

3. Magnetische Untersuchungen über diamagnetische Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der gelösten Substanz liegen schon zahlreich vor[4]). Sie sind jedoch nur bei einer Temperatur gemacht. Ähnlich wie bei Untersuchungen von paramagnetischen Lösungen, so kommt man auch bei den diamagnetischen Lösungen heute ohne Temperaturuntersuchungen nicht mehr aus. Die oben erwähnten Autoren haben infolgedessen die gefundenen Konzentrationseffekte allein der gelösten Substanz zugeschrieben, was nicht exakt zu sein scheint. Auer[5]) hat das Problem thermomagnetisch angefaßt und für die nähere Zukunft eingehendere Veröffentlichungen über seine Ergebnisse angekündigt. Einen Einfluß gelöster Salze auf den Temperaturverlauf der Suszeptibilität von Wasser haben auch schon Cabrera und Duperier[6]) festgestellt.

4. Experimentelle Angaben haben wir kaum zu machen. Sie finden sich in unseren früheren gemeinsamen Arbeiten[7]). Wir wollen uns daher

---

[1]) O. Redlich, a. a. O. — [2]) E. Rabinowitsch, ZS. f. Elektrochem. **39**, 702, 1933. — [3]) H. Auer, Phys. ZS. **33**, 869, 1932. — [4]) J. Farquharson, Phil. Mag. **12**, 283, 1931; K. Ikenmeyer, Ann. d. Phys. **1**, 169, 1929; A. F. Scott u. Ch. M. Blair, Journ. of phys. Chem. **37**, 477, 1933. — [5]) H. Auer, Phys. ZS. **33**, 869, 1932. — [6]) B. Cabrera u. A. Duperier, Journ. de phys. et le Radium **6**, 121, 1925. — [7]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, neben ZS. f. Phys. **82**, 759; **85**, 568, 1933 vor allem in An. Soc. Esp. Fis. Quim. **31**, 402, 1933.

Wiederholungen ersparen. Zur Bestimmung der Absolutwerte verwandten wir an Stelle von Formel (5) in ZS. f. Phys. 85, 572, 1933 die Beziehung:

$$\chi = \frac{\dfrac{K_1 - K_2}{p}}{\dfrac{K_1' - K_2}{p_{H_2O}}} (\chi_{H_2O} - K_L) + \frac{K_L}{\varrho}.$$

(K_1 = pondoromotorische Kraft des Magnetfeldes auf Behältergläschen + Substanz, K_1' auf Behältergläschen + Wasser und K_2 auf das Gläschen allein, ϱ = spezifisches Gewicht der Substanz, p = Gewicht der Substanz, p_{H_2O} = Gewicht des Wassers). Bei festen Substanzen können wir nämlich p/p_{H_2O} nicht durch ϱ/ϱ_{H_2O} ersetzen, da die feste Substanz im Gegensatz zum Wasser den Innenraum des Gläschens nicht dicht erfüllt, wir also in beiden Fällen verschiedene Volumina vor uns haben. Eine weitgehende Heraufsetzung unserer Genauigkeit erzielten wir dadurch, daß wir auf Grund magnetothermischer Untersuchungen verschiedener Glassorten (darüber berichten wir an einer anderen Stelle ausführlicher) in der Lage waren, als Behälter für die Lösungen im Magnetfeld ein Glas mit geringem Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität auszuwählen. Wir erreichten dadurch eine Erhöhung der Genauigkeit um mehr als das Doppelte. Wie aus Fig. 1 und Tabelle 1 zu ersehen ist, betragen die maximalen Streuungen wenige Zehntel Promille. Die Genauigkeit ist also gleich der der Steighöhenmethoden mit der augenblicklich am höchsten erreichten Genauigkeit[1]). Dieser ist unsere Versuchsanordnung überlegen durch folgende Punkte: Erstens gestattet sie ein viel größeres Temperaturintervall für die Messung zu erfassen, da durch die Druckerhöhung im zugeschmolzenen Gläschen der Siedepunkt erhöht wird. Gerade für die Wasseruntersuchungen hat sich dieser Vorteil als besonders fruchtbringend erwiesen, da wir nur so den temperaturunabhängigen Grenzwert der Suszeptibilität bei höheren Temperaturen, dem vollkommene Entpolymerisation entspricht, erhalten konnten. Der Steighöhenmethode ist schon mehrere Grade unter dem Siedepunkt bei Atmosphärendruck eine Grenze gesetzt. Der zweite Vorteil ist die viel geringere Anzahl von Korrektionen, die besonders bei dem hohen Grad der Genauigkeit der heutigen Apparaturen leicht systematische Fehler hervorrufen können. Die strenge Zuversicht in unsere Untersuchungen über irgendwelche Temperaturabhängigkeiten der Suszeptibilität wird besonders dadurch gefestigt, daß wir mit der gleichen Versuchsanordnung mit einem

[1]) H. Auer, Ann. d. Phys. **18**, 593, 1933.

hohen Grad von Versuchsgenauigkeit für andere Substanzen vollständige Temperaturunabhängigkeit der Suszeptibilität beobachteten[1]). Wir erwähnen dieses im Hinblick auf die kleineren Unstimmigkeiten, die heute noch zwischen den einzelnen Bestimmungen des magnetischen Temperaturkoeffizienten von Wasser bestehen[2]). Wir möchten vorschlagen, in jedem Fall die Apparatur durch eine Untersuchung einer Flüssigkeit ohne Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität zu prüfen, um sicher zu sein, daß systematische Fehler das Resultat nicht trüben. Die Torsionswaage ist gegen die Steighöhenanordnung bei der Bestimmung der Absolutwerte der Suszeptibilität im Nachteil, da die Schwierigkeit, die Substanzen immer genau an die gleichen Stellen im Magnetfeld zu bringen, einen größeren Fehler verursacht.

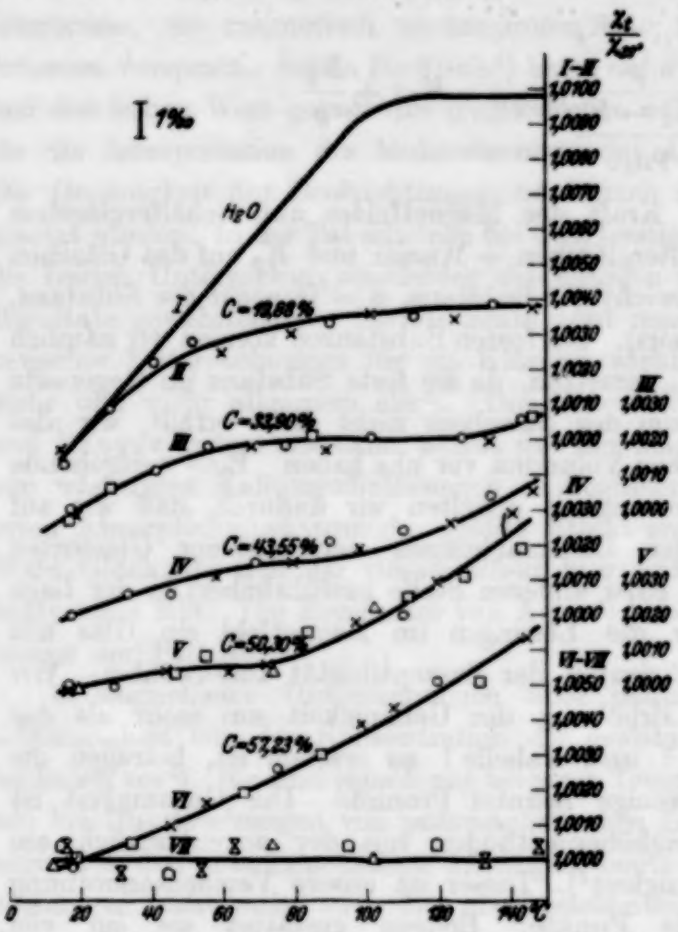


Fig. 1.
Temperaturverlauf der Suszeptibilität von KJ (VII), wässerigen KJ-Lösungen und H_2O.

5. Zur Untersuchung gelangten Kaliumjodid und wässerige Lösungen von Kaliumjodid verschiedener Konzentration. Das Salz war reinstes Präparat der „Amsterdamsche Chinine Fabriek". Die Lösungen wurden nach Abwägen des Salzes und des Wassers hergestellt und aus der Wägung die Konzentration ermittelt. Die Konzentration geben wir in Prozent, d. h. in Gramm Salz pro 100 g Lösung an. Die Lösungen wurden in kleinen, mit Kappe und Schliff versehenen Gläschen aufbewahrt. Bei dem Zu-

[1]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **85**, 568, 1933; vgl. auch die Ergebnisse über das Kaliumjodid in dieser Arbeit (Fig. 1, VII). — [2]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **82**, 759, 1933; H. Auer, a. a. O.

schmelzen der Versuchsgläschen könnte sich die Konzentration der eingeschlossenen Lösung etwas erhöhen, da durch die starke Erhitzung des Glases etwas Wasser verdampfen wird. Der Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität bei geringer Konzentrationsänderung ist aber minimal, so daß unsere Resultate nicht merkbar davon betroffen werden.

6. Fig. 1 und Tabelle 1 zeigen die Resultate für Kaliumjodid und für fünf wässerige Lösungen von Kaliumjodid verschiedener Konzentration. Fig. 1 stellt die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur dar. Die Suszeptibilitätswerte bei 20^0 wurden jeweils so gewählt, daß die Gesamtheit der Meßreihen die geringste Streuung ergab. K_t in der Tabelle bedeutet den am Apparat abgelesenen Effekt, bezogen auf die Lösung allein, bei verschiedenen Temperaturen.

Wie nicht anders zu erwarten war, ist die Suszeptibilität des Salzes unabhängig von der Temperatur. Für die einzelnen Lösungen ergeben sich

Tabelle 1.

Temperaturabhängigkeit des Diamagnetismus von Kaliumjodid und von wässerigen Kaliumjodidlösungen.

KJ			KJ in H_2O (57,23 %)		
t^0 C	K_t	χ_t/χ_{Mittel}	t^0 C	K_t	χ_t/χ_{20^0}
1. Reihe (31. Januar morgens)			1. Reihe (18. Januar)		
15,3	51,52	1,0004	17,9	62,53	0,9998
42,1	51,48	0,9996	74,8	62,70	1,0026
87,3	51,52	1,0004	119,4	62,86	1,0051
119,5	51,52	1,0004			
$\chi_{Mittel} \sim 51{,}50$			$\chi_{20^0} \sim 62{,}54$		
2. Reihe (31. Januar nachmittags)			2. Reihe (19. Januar morgens)		
16,1	51,79	0,9998	17,6	62,63	0,9999
73,3	51,82	1,0004	55,1	62,74	1,0017
101,4	51,80	1,0000	98,3	62,88	1,0039
			144,1	63,03	1,0063
			107,8	62,91	1,0044
			45,1	62,70	1,0010
$\chi_{Mittel} \sim 51{,}80$			$\chi_{20^0} \sim 62{,}635$		
3. Reihe (1. Februar)			3. Reihe (19. Januar nachmittags)		
15,2	51,40	1,0004	18,1	62,66	1,0000
63,1	51,40	1,0004	131,8	62,98	1,0051
132,7	51,38	1,0000	87,0	62,91	1,0040
53,9	51,36	0,9996	65,8	62,78	1,0019
31,3	51,36	0,9996	34,5	62,69	1,0005
147,9	51,40	1,0004			
$\chi_{Mittel} \sim 51{,}38$			$\chi_{20^0} \sim 62{,}66$		

KJ in H_2O (50,30 %)

t^0 C	K_t	χ_t/χ_{20^0}
1. Reihe (30. Dezember 1933, morgens)		
16,8	50,86	0,9998
44,0	50,89	1,0004
72,4	50,90	1,0006
119,4	51,02	1,0030
140,5	51,12	1,0049
97,0	50,96	1,0018
61,4	50,89	1,0004
$\chi_{20^0} \sim 50{,}87$		
2. Reihe (30. Dezember 1933, nachm.)		
16,8	50,55	1,0000
110,1	50,65	1,0020
29,6	50,54	0,9998
$\chi_{20^0} \sim 50{,}55$		
Neue Probe. 3. Reihe (6. Jan. morgens)		
18,2	56,94	0,9999
55,1	56,99	1,0008
143,0	57,17	1,0039
127,7	57,12	1,0031
111,2	57,08	1,0025
83,8	57,03	1,0015
46,1	56,95	1,0003
$\chi_{20^0} \sim 56{,}945$		
4. Reihe (6. Januar, nachmittags)		
18,1	56,60	0,9999
102,3	56,73	1,0022
73,7	56,63	1,0004
$\chi_{20^0} \sim 56{,}605$		

KJ in H_2O (33,90 %)

t^0 C	K_t	χ_t/χ_{20^0}
1. Reihe (16. Januar)		
18,2	64,94	0,9997
68,1	65,08	1,0018
129,8	65,09	1,0020
88,1	65,07	1,0017
$\chi_{20^0} \sim 64{,}96$		
2. Reihe (17. Januar, morgens)		
17,4	65,11	1,0000
55,6	65,23	1,0018
143,0	65,28	1,0026
116,3	65,25	1,0021
101,4	65,25	1,0021
77,1	65,23	1,0018
41,4	65,18	1,0011
$\chi_{20^0} \sim 65{,}11$		
3. Reihe (17. Januar, nachmittags)		
17,6	65,08	0,9997
28,5	65,14	1,0006
146,0	65,27	1,0026
84,9	65,24	1,0021
$\chi_{20^0} \sim 65{,}10$		

KJ in H_2O (43,55 %)

t^0 C	K_t	χ_t/χ_{20^0}
1. Reihe (23. Januar, morgens)		
16,8	53,74	1,0000
58,0	53,80	1,0011
98,1	53,84	1,0019
146,1	53,93	1,0035
123,5	53,88	1,0026
79,4	53,82	1,0015
$\chi_{20^0} \sim 53{,}74$		
2. Reihe (23. Januar nachmittags)		
17,7	53,39	1,0000
45,2	53,42	1,0006
134,8	53,57	1,0034
110,1	53,52	1,0024
89,1	53,50	1,0021
69,1	53,47	1,0015
33,3	53,42	1,0006
$\chi_{20^0} \sim 53{,}39$		

KJ in H_2O (19,88 %)

t^0 C	K_t	χ_t/χ_{20^0}
1. Reihe (29. Januar, morgens)		
15,0	54,88	0,9997
78,7	55,06	1,0030
146,1	55,10	1,0037
124,6	55,08	1,0034
101,4	55,09	1,0036
59,6	55,03	1,0025
$\chi_{20^0} \sim 54{,}895$		
2. Reihe (29. Januar, nachmittags)		
15,7	52,32	0,9999
28,8	52,40	1,0009
40,8	52,47	1,0022
51,7	52,50	1,0028
135,9	52,56	1,0039
113,2	52,54	1,0035
89,7	52,53	1,0033
$\chi_{20^0} \sim 52{,}355$		

ganz verschiedene Temperaturkurven der Suszeptibilität. Sie sind vor allen Dingen durch die Form der Kurve unterschieden. Bei Anwendung des Additionssatzes der Suszeptibilitäten müßte man erwarten, daß mit schrittweiser Zunahme der Konzentration die Temperaturkurve der Suszeptibilität von der des reinen Wassers, die wir auch mit in Fig. 1 eingetragen haben[1]), zu der des reinen Salzes übergehen würde. Das ist nicht der Fall. Die Temperaturabhängigkeit nimmt zwar zunächst ab, wenn auch, wie im folgenden klarer werden wird, viel schneller als der Addition der temperaturunabhängigen Salzsuszeptibilität entsprechen würde (Folge der Depolymerisation der Wassermolekeln); dann aber tritt, bei höheren Temperaturen einsetzend, mehr und mehr eine Vergrößerung der Temperaturabhängigkeit mit entgegengesetzter Krümmung als der der reinen Wasserkurve auf. Es ist nicht schwer, schon rein äußerlich den Kurven anzusehen, daß sie zwei verschiedene Effekte wiedergeben. Eine rechnerische Analyse in zwei Effekte ist daher auch außerordentlich leicht und schon durch die Form der Kurven gegeben. Mit Suhrmann und Breyer[2]) wollen wir annehmen, daß die beiden Effekte Depolymerisationseffekt des Wassers und Hydratationseffekt des Salzes sind. Dabei wollen wir den Begriffen vorerst noch keine strenge Bedeutung beimessen, sondern sie nur einführen, um den Vergleich mit den Ergebnissen von Suhrmann und Breyer zu erleichtern. Wir können dann sagen, daß in Kurve II bis 146° nur Depolymerisation, keine Hydratation vorhanden ist, daß in Kurve III das Kurvenstück von 125 bis 146°, in Kurve IV von 90 bis 146°, in Kurve V von 65 bis 146° dem Hydratationseffekt zuzuschreiben ist. In Kurve VI (stärkste Konzentration) haben wir dann nur Hydratation vor uns. Die Form der Kurve VI legt es nahe, bei 0° Temperaturunabhängigkeit anzunehmen, anzunehmen, daß bei 0° keine Hydratation mehr vorhanden ist. Die geringe oder sogar fehlende Hydratation von Kaliumjodid in wässerigen Lösungen bei Zimmertemperatur ergibt sich in glänzender Übereinstimmung zu unserem Resultat auch aus den Ultrarotmessungen von Suhrmann und Breyer. Unsere magnetischen Ergebnisse stellen darüber hinaus eine Ergänzung des Resultats von Suhrmann und Breyer für verschiedene Temperaturen dar. Die Teile der einzelnen Kurven, die wir nicht dem Hydratationseffekt zugeschrieben haben, bleiben für den Depolymerisationseffekt übrig. Die Verhältnisse an KJ-Lösungen scheinen besonders einfach zu liegen, da sich hier Hydratations- und Depolymerisationseffekt nicht überlagern, sondern je in getrennten Temperaturgebieten einzeln rein vorhanden sind.

---

[1]) Wir haben in Fig. 1 unsere alte H_2O-Kurve eingetragen. Die Ergebnisse im Temperaturgebiet von 100 bis 140° werden in Ann. d. Soc. Esp. Fis. Quim. veröffentlicht. — [2]) R. Suhrmann und F. Breyer, a. a. O.

7. Die Art der rechnerischen Analyse geschah in folgender Weise. Es ist:

$$\frac{\chi_L(t)}{\chi_L(20^0)} = \frac{c\,\chi_S(t) + (1-c)\,\chi_{H_2O}(t)}{c\,\chi_S(20^0) + (1-c)\,\chi_{H_2O}(20^0)}. \quad (1)$$

Die Formel stellt für Zähler und Nenner je die Wiedemannsche Regel dar. Die Indizes bedeuten: L = Lösung, S = Salz · c = Konzentration der Lösung. Zur Bestimmung des Depolymerisationseffektes nehmen wir t jeweilig gleich der Grenztemperatur an, also für VI 0° C, für V 65° C usw. Für diese Temperaturen sind alle Wassermoleküle depolymerisiert. $\chi_{H_2O}(t)$ ist für sie gleich dem Asymptotenwert von $I = -0{,}727 \cdot 10^{-6}$. Hydratation ist in dem Temperaturgebiet zwischen t und 20° nicht vorhanden (Kurve VI müssen wir dabei ausschließen), also ist $\chi_S(t) = \chi_S(20^0) = -0{,}3969 \cdot 10^{-6}$ (eigene Bestimmung vgl. S. 176). $\chi_L(t)/\chi_L(20^0)$ ist jeweilig experimentell bestimmt (Fig. 1 und Tabelle 1). So bleibt als einzige Unbekannte $\chi_{H_2O}(20^0)$, die ein Maß für die Depolymerisation darstellt.

Für die Hydratation ist die Rechnung ähnlich. Es ist:

$$\frac{\chi_L(t_1)}{\chi_L(t_2)} = \frac{c\,\chi_S(t_1) + (1-c)\,\chi_{H_2O}(t_1)}{c\,\chi_S(t_2) + (1-c)\,\chi_{H_2O}(t_2)}. \quad (2)$$

Als t_2 wählen wir diesmal die vorher erwähnten Grenztemperaturen mit temperaturunabhängiger Suszeptibilität der Lösung, also für VI 0°, für V 65° usw. t_1 wählen wir jeweils größer als t_2, also z. B. $t_1 = 145^0$. Dann sind uns in Gleichung (2) gegeben: $\chi_{H_2O}(t_1) = \chi_{H_2O}(t_2) = -0{,}727 \cdot 10^{-6}$, $\chi_S(t_2) = -0{,}3969 \cdot 10^{-6}$ und gesucht ist $\chi_S(t_1)$, welches ein Maß für die Hydratation darstellt. Wir haben für Kurve VI die Annahme gemacht, daß bei 0° die Hydratation Null wird und daß die χ_t/χ_{20^0}-Kurve dort den Wert 0,9995 annehme.

8. Den so rechnerisch herausgeschälten Hydratationseffekt geben die Fig. 2 und 3 wieder. Fig. 2 zeigt die Beziehung zwischen Hydratation und Temperatur, Fig. 3 zwischen Hydratation und Konzentration. Beide Figuren zeigen deutlich, wie das von Suhrmann und Breyer[1]) für andere Salze ebenfalls festgestellt worden ist, daß die Hydratation mit wachsender Konzentration zunimmt.

9. Betrachten wir den übrigbleibenden Depolymerisationseffekt, so sehen wir (Fig. 4 und 5), daß er mit zunehmender Konzentration immer größer wird. Die Lösung der Konzentration 57,23% scheint bei Zimmertemperatur vollständig depolymerisiert. Auch das ist wieder eine glänzende Bestätigung der Annahme von Suhrmann und Breyer, die auf die vollständige Depolymerisation in einer gesättigten KJ-Lösung alle anderen Resultate beziehen. Das interessante Neue ist hier wieder die Temperaturabhängigkeit. Schon Fig. 1 zeigt, daß der temperaturunabhängige Grenzwert der Suszeptibilität, dem vollkommene Depolymerisation entspricht, mit steigender Konzentration zu tieferen Temperaturen hinschreitet. Aus Fig. 4 ersieht man das noch deutlicher.

---

[1]) R. Suhrmann u. F. Breyer, a. a. O.

10. Unsere entwickelten Vorstellungen werden noch durch die Bestimmung der Absolutwerte der Suszeptibilität des KJ und seiner wässerigen Lösungen ergänzt (vgl. Tabelle 2).

Leider ist, wie wir schon eingangs hervorgehoben haben, die Bestimmung der Absolutwerte nicht sehr genau. Die Genauigkeitsgrenze

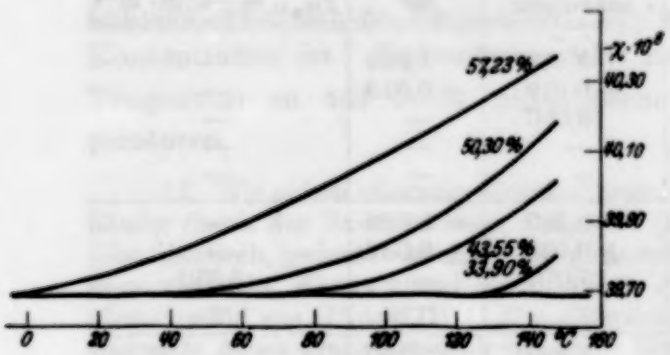


Fig. 2.
Temperaturverlauf der Hydratation in wässerigen KJ-Lösungen.

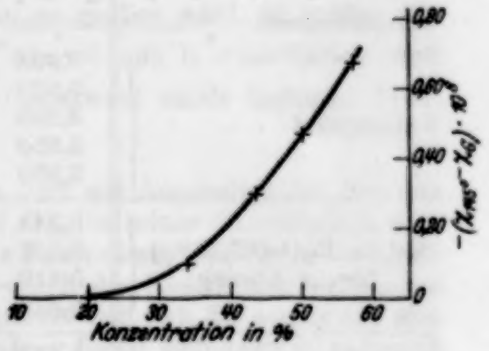


Fig. 3.
Konzentrationsverlauf der Hydratation in wässerigen KJ-Lösungen.

beträgt etwa $^1/_2$%. Auf jeden Fall scheint sie aber zu zeigen, daß unsere entwickelten Vorstellungen richtig sind. Die in Tabelle 2 angegebenen Werte bezogen wir auf χ_{H_2O} für $20^0 = -0{,}720 \cdot 10^{-6}$. Die Abweichung

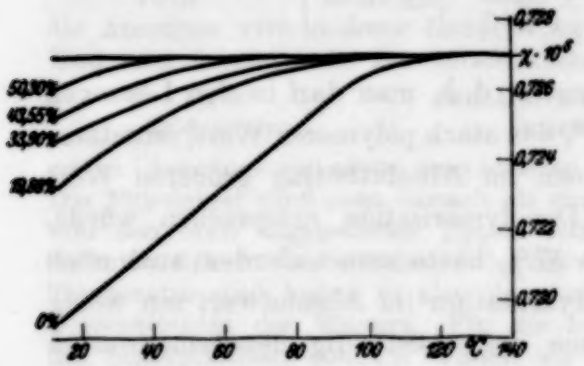


Fig. 4.
Temperaturverlauf der Depolymerisation in wässerigen KJ-Lösungen.

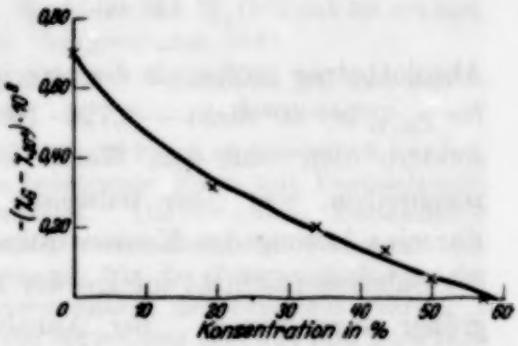


Fig. 5.
Konzentrationsverlauf der Depolymerisation in wässerigen KJ-Lösungen.

durch die Verbesserung des Wertes durch Auer[1]) liegt innerhalb unserer Genauigkeitsgrenze und wurde daher nicht berücksichtigt. Neben den experimentellen Werten haben wir in die letzte Kolonne der Tabelle die Werte eingetragen, die sich nach der Wiedemannschen Additionsregel ergeben, wenn man χ_{H_2O} für $20^0 = -0{,}720 \cdot 10^{-6}$ und die Suszeptibilität des Salzes $= -0{,}3969 \cdot 10^{-6}$ setzt. Die experimentellen Werte sind im

[1]) H. Auer, Ann. d. Phys. **18**, 593, 1933.

Tabelle 2.

Absolutwerte der Suszeptibilität von Kaliumjodid und von wässerigen KJ-Lösungen.

	$-\chi \cdot 10^7$	Mittel Zimmertemperatur	Mittel 20°	Nach Wiedemannsche Regel mit $\chi_{H_2O} = -0{,}720 \cdot 10^{-6}$
Kaliumjodid	3,983	3,969	3,969	—
	3,979	± 0,019	± 0,019	—
	3,980	18,6°C	—	—
	3,950	—	—	—
	3,950	—	—	—
KJ in H_2O (57,23%) frische Lösung	5,348	5,385	5,385	—
	5,362	± 0,037	± 0,037	—
	5,410	18,0°C	—	5,350
	5,419	—	—	—
KJ in H_2O (57,23%) nach 1 Monat Alterung	5,425	5,390	5,390	—
	5,379	± 0,035	± 0,035	5,350
	5,365	17,5°C	—	—
KJ in H_2O (43,55%)	5,836	5,806	5,807	—
	5,837	± 0,033	± 0,033	5,792
	5,779	16,1°C	—	—
	5,773	—	—	—
KJ in H_2O (33,90%)	6,102	6,116	6,116	—
	6,095	± 0,036	± 0,036	6,104
	6,153	18,0°C	—	—

Absolutbetrag größer als die errechneten, d. h. man darf in den Lösungen für χ_{H_2O} bei 20° nicht $-0{,}720 \cdot 10^{-6}$, den stark polymeren Wert, einsetzen, sondern man muß dem Wasser einen im Absolutbetrag größeren Wert zuschreiben, was einer teilweisen Depolymerisation entsprechen würde. Für eine Lösung der Konzentration 57% hätte man außerdem auch noch die Salzsuszeptibilität infolge der Hydratation im Absolutwert ein wenig größer anzunehmen. Bei Annahme des vollständig depolymerisierten Wasserwertes ($\chi_{H_2O} = -0{,}727 \cdot 10^{-6}$) errechnet man für diese Lösung nach Wiedemann (ohne Berücksichtigung der Hydratation) $\chi_L = -0{,}5380 \cdot 10^{-6}$, was schon bedeutend besser zu dem experimentellen Wert stimmt. Die Additionsregel scheint also, wie allgemein im Magnetismus, volle Gültigkeit zu haben. Wenn sie in einigen Fällen nicht zu gelten scheint, so ist das nur dadurch vorgetäuscht, daß die als konstant vorausgesetzten Summanden sich verändert haben; sei es, daß das durch Wechselwirkungen oder andere Einflüsse geschieht.

11. Läßt man die KJ-Lösungen längere Zeit stehen, so werden sie gelblich, eine Folge freier Jodbildung. Diese Jodbildung ist jedoch außerordentlich gering und stört unser Resultat nicht. Von einer Alterung

konnte im Rahmen unserer Genauigkeitsgrenze nichts festgestellt werden. Man vergleiche in Tabelle 2 die zeitlich verschiedenen Bestimmungen des Suszeptibilitätswertes für die 57%ige KJ-Lösung.

12. Die Resultate, die eine theoretische Interpretation leiten müssen, sind folgende: *Depolymerisationseffekt*: Die Suszeptibilität erreicht einen temperaturkonstanten Minimalwert, der um so größer wird, je größer die Konzentration ist. *Hydratationseffekt*: Er nimmt mit Konzentration und Temperatur zu und strebt gegen einen Grenzwert nach tieferen Temperaturen.

13. Wie schon eingangs erwähnt wurde, sind die Anomalien des Wassers häufig durch die Existenz eines Polymers $(H_2O)_n$, in seiner Konstitution dem Eise identisch, gedeutet worden. Die genaueste Form dieser Hypothese verdankt man vielleicht Kinsey und Sponsler[1]), die sich die Eiskristalle serienweise abwechselnd aus H^+ und $(H_3O_2)^-$ zusammengesetzt und sich die Atome um eine trigonale Achse gruppiert denken. Diese Struktur findet sich auch in kleineren Gebieten der Flüssigkeit bis zu Temperaturen, die hoch genug sind, um solche Gebilde zu zerstören. Der Mechanismus der Zerstörung kann die gegenseitige Annäherung der beiden Ionen bis unterhalb einer Abstandsgrenze, die für die Stabilität notwendig ist, sein. $(H_3O_2)^- + H^+$ geht über in $2\,H_2O$.

Bernal und Fowler[2]) andererseits haben kürzlich die Existenz jeder Polymerisation der Wassermolekel zur Erklärung der Anomalien unwesentlich erachtet und haben angenommen, daß Wasser immer in der typischen Molekelform des Dampfes besteht $\left(\begin{matrix} & O & \\ H & & H \end{matrix}\right)$. Die Wasseranomalien werden durch die Annahme verschiedener Gruppierung der einfachen H_2O-Moleküle erklärt. Und zwar herrschen in den verschiedenen Temperaturen vor:

bis 4°	zwischen 4 und 200°	zwischen 200 und 340°
Tridymittyp	Quarztyp	Ammoniaktyp

wobei Übergänge von einem zum anderen in stetiger Form angenommen werden. Die Flüssigkeit muß man danach als eine heterogene Form mit Bestandteilen von den oben angegebenen Typen betrachten. Die einzelnen Bestandteile befinden sich im statistischen Gleichgewicht, verschieben sich stetig mit der Temperatur und bieten so also eine Erklärung für die Temperaturkurve der Suszeptibilität des Wassers. Für die Interpretation des Temperaturverlaufes der Suszeptibilität von Eis müssen wir die Hypothese Bernal und Fowlers durch die Annahme ergänzen, daß auch Eis aus verschiedenen, mit der Temperatur verschiebbaren Bestandteilen besteht.

14. Jede der beiden angegebenen Theorien kann den Depolymerisationseffekt erklären. In der Theorie von Kinsley und Sponsler kann man die Zerstörung des Polymers $(H_3O_2)^-$ durch das elektrische Feld der eingeführten Ionen leicht verstehen. Ebenso ist es im Falle von Fowler und Bernal klar, daß die elektrischen Ionenfelder die freie Bildung der oben angegebenen heterogenen Form verhindern.

---

[1]) E. L. Kinsey u. O. L. Sponsler, Proc. Phys. Soc. **45**, 768, 1933. — [2]) D. Bernal u. R. H. Fowler, Journ. Chem. Phys. **1**, 515, 1933; Trans. Faraday Soc. **29**, 1049, 1933.

15. Der Hydratationseffekt scheint die Folge einer Deformation zu sein, die gegenseitig auf die Ionen wie auf die Wassermoleküle ausgeübt werden kann. Der Effekt auf die Ionen, die Hydration, ist aus vielen anderen Erscheinungen bekannt (Solvate). Die Resultate von Suhrmann und Breyer, die uns in der Wahl von KJ geleitet haben, lassen aber auf eine Deformation von H_2O schließen. Es ist schwer, in einem solchen Fall die Vergrößerung des Effektes mit der Temperatur zu erklären, da die Temperatur den Hydrationsgrad und damit die Wahrscheinlichkeit der Deformation vermindert. Andererseits aber haben Fajans und Mitarbeiter[1]) aus dem Studium der Refraktion von Lösungen verschiedener Salze eine Deformation der Ionen aufzeigen können. Diese könnte auch verantwortlich für den Hydratationseffekt sein, den wir hier diskutieren. Wenn wir annehmen, daß jedes Ion wie ein Zentrum der Anziehungskraft der Wassermoleküle wirkt, müßte die Deformation der Ionen mit der Asymmetrie der Wasserhülle wachsen. Infolgedessen würde mit der Konzentration des Salzes, vorausgesetzt, daß sie kleiner als die Anzahl der umgebenden Wassermoleküle ist, und auch mit der Temperatur, weil die Energie der thermischen Agitation die leicht gebundenen Gruppen zu dissoziieren strebt, die Hydratation zunehmen.

Alle diese Einzelheiten entsprechen den empirischen Resultaten sehr gut; jedoch erfordert die abschließende Lösung dieses Problems eine größere Zahl geeignet ausgesuchter Experimente, die im hiesigen Institut ausgeführt werden sollen.

16. Es bleibt noch einmal hervorzuheben, daß die beiden hier diskutierten Effekte mit steigender Konzentration größer werden, daß sie bei unendlicher Verdünnung verschwinden. Sollten die Verhältnisse bei allen Salzen ähnlich liegen, so hätte das großen Wert für die Ergebnisse an paramagnetischen Lösungen[2]). Diese wären dann in ihrer Deutung richtig, denn für starke Konzentrationen überwiegt der Paramagnetismus ganz erheblich, für schwache Konzentrationen aber verschwinden die Effekte. Die Hydratation läßt sich vielleicht sogar sehr nutzbringend in den Dienst der Deutung paramagnetischer Lösungseffekte einspannen.

Wieder hat der eine von uns (Fahlenbrach) der „Junta de relaciones culturales" und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften für geldliche Unterstützung zu danken.

Madrid, Instituto Nacional de Fisica y Quimica.

---

[1]) K. Fajans, ZS. f. Elektrochem. **34**, 502, 1928. — [2]) Hermann Fahlenbrach, Ann. d. Phys. **13**, 265, 1932; **14**, 521, 524, 1932; Phys. ZS. **34**, 204, 1933.

Wellenlängen und Termsysteme zu den Fluorspektren F VII und F VI.

Von **B. Edlén** in Upsala.

(Eingegangen am 9. April 1934.)

Das Vakuumfunkenspektrum von Fluor wurde vermessen und seine höher ionisierten Atomspektren analysiert. Die Ergebnisse werden für F VII und F VI mitgeteilt.

Im Anschluß an frühere Untersuchungen[1]) von Atomspektren der leichten Elemente wurde das Vakuumfunkenspektrum von Fluor im extremen Ultraviolett mit dem 1 m-Konkavgitter bei 5 bis 6° Glanzwinkel und in dem langwelligen Bereich mit einem Quarzspektrographen, Hilger E 1, aufgenommen. Als Elektroden wurden mit LiF gefüllte Beryllium- oder Graphitstäbe benutzt und die Versuchsanordnungen waren im übrigen dieselben wie schon früher beschrieben. Die verschiedenen Ionisationsgrade wurden mit Hilfe von Induktionsspulen teilweise getrennt. Die Termanalyse wurde im Anschluß an die homologen Spektren der unmittelbar vorangehenden Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff ausgeführt. Die vorliegenden Ergebnisse beziehen sich auf die beiden höchsten Ionisationen F VII und F VI.

F VII. Von dem lithiumähnlichen Spektrum F VII wurden nur wenige Linien gefunden, sämtlich unter 134 Å. Das Resonanzdublett $2\,s^2S - 2\,p^2P$, λ 883 und 891 konnte nicht sicher vermessen werden, da es in dem einzigen Spektrogramm, das in diesem Wellenlängenbereich ohne Selbstinduktion aufgenommen wurde, von Linien höherer Ordnungen überdeckt ist. Das Gesetz der irregulären Dublette, Tabelle 1, gestattet jedoch eine Extrapolation auf $2\,s^2S - 2\,p^2P_1$ mit einer Genauigkeit von wahrscheinlich 10 bis 20 cm^{-1}. Die Differenz $P_1 - P_2$ erhält man aus $2\,p^2P - 3\,s^2S$ und die Aufspaltung in $3\,d^2D$ ergibt sich dann aus $2\,p^2P - 3\,d^2D$.

Als Ausgangspunkt zur Berechnung der absoluten Werte der Terme wurde ein Wert von $3\,d^2D_3$ benutzt, der mit Hilfe der effektiven Kernladung $z_e = n\sqrt{\frac{T}{R}}$ in Tabelle 1 extrapoliert wurde. Aus den beiden ersten Termen in jeder der beiden Serien, ns^2S und np^2P, wurden die Konstanten der Ritz-Formel $n - n^* = \alpha + \frac{\beta}{(n^*)^2}$ bestimmt und daraus $4\,s^2S$ und $4\,p^2P$ gefunden. Die D-Terme wurden mit extrapolierten Konstanten

[1]) Siehe Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis **9**, Nr. 6, 1934.

Tabelle 1.

	$2s\,^2S - 2p\,^2P_1$	$\Delta\nu$	$\Delta^2\nu$	$Z_e(3d\,^2D_3)$	ΔZ_e
Li I	14 904	17 025		1,000 46	1,000 78
Be II	31 929	16 430	595	2,001 24	52
B III	48 359	16 125	305	3,001 76	37
C IV	64 484	15 981	144	4,002 13	31
N V	80 465	15 910	71	[5,002 44]	27
O VI	96 375	15 875	35	6,002 71	25
F VII	[112 250] [1])			[7,002 96]	

Tabelle 2.

F VII, Wellenlängen.

I	λ	ν	Kombination	I	λ	ν	Kombination
2	134,882	741 389	$2p\,^2P_2 - 3s\,^2S$	3	112,976	885 144	$2s\,^2S - 3p\,^2P_1$
1	134,703	742 374	$P_1 - S$	4	112,935	885 465	$S - P_2$
5	127,796	782 497	$2p\,^2P_2 - 3d\,^2D_3$	1	95,775	1044 114	$2p\,^2P_2 - 4d\,^2D_3$
4	127,653	783 374	$P_1 - D_2$	0	95,697	1044 965	$P_1 - D_2$
				0	86,728	1153 030	$2s\,^2S - 4p\,^2P$

Tabelle 3.

F VII, Terme.

$2s\,^2S$	1 493 682		1,897 32 [2])	$3d\,^2D_2$	598 058	*108*	
$3s\,^2S$	639 058		2,900 67	D_3	[597 950]		2,998 72
$4s\,^2S$	[353 193]		3,901 78	$4d\,^2D_3$	[336 333]		3,998 38
				$5d\,^2D_3$	[215 232]		4,998 22
$2p\,^2P_1$	1 381 432	*985*					
P_2	1 380 447		1,973 60				
$3p\,^2P_1$	608 538	*321*					
P_2	608 217		2,973 31				
$4p\,^2P_2$	[340 609]		3,973 21				

Tabelle 4.

F VI, Singulettlinien.

I	λ	ν	Kombination	I	λ	ν	Kombination
2	1139,60	87 750,1	$2p\,^1P - 2p'\,^1D$	4	148,653	672 708	$2p'\,^1D - 3d'\,^1F$
10	535,204	186 844,6	$2s\,^1S - 2p\,^1P$	2	141,154	708 446	$2p\,^1P - 3p'\,^1P$
1	194,840	513 242	$2p'\,^1D - 3p\,^1P$	3	135,397	738 569	$2p\,^1P - 3p'\,^1D$
1	173,145	577 ≥51	$2p\,^1P - 3s\,^1S$	5	126,923	787 879	$2s\,^1S - 3p\,^1P$
1	164,015	609 700	$2p'\,^1S - 3d'\,^1P$	1	120,116	832 529	$2p\,^1P - 4d\,^1D$
2	163,138	612 978	$2p'\,^1D - 3s'\,^1P$	0	116,094	861 371	$2p'\,^1D - 4d'\,^1F$?
6	156,247	640 012	$2p\,^1P - 3d\,^1D$	0	99,203	1 008 034	$2s\,^1S - 4p\,^1P$
3	154,506	647 224	$2p'\,^1D - 3d'\,^1D$				

[1]) Die eingeklammerten Zahlen in Tabelle 1 und 3 sind extrapoliert. — [2]) Die effektiven Quantenzahlen in Tabelle 3, 6 und 7 wurden mit $R_F = 109\,734{,}3$ berechnet.

Tabelle 5.
F VI, Triplettlinien.

I	λ	ν	Kombination	I	λ	ν	Kombination
1^+	648,50	154 202,0	$2p\ ^3P_2 - 2p'\ ^3P_1$	7	139,900	714 796	$2p\ ^3P_2 - 3d\ ^3D_3$
1	647,31	154 485,5	$P_1 - P_0$	6	139,800	715 308	$P_1 - D_2$
3	646,36	154 712,5	$P_2 - P_2$	5	139,758	715 523	$P_0 - D_1$
1^-	646,10	154 774,8	$P_1 - P_1$	0	124,474	803 381	$2p\ ^3P_2 - 3p'\ ^3D_2$
1	645,02	155 034,0	$P_0 - P_1$	0	124,440	803 600	$P_1 - D_1$
1^+	643,98	155 284,3	$P_1 - P_2$	$3d$	124,387	803 943	$P_{012} - D_{123}$
1^+	161,477	619 283	$2p'\ ^3P_2 - 3s'\ ^3P_1$	1	123,175	811 853	$2p\ ^3P_2 - 3p'\ ^3S$
1	161,414	619 525	$P_1 - P_0$	0	123,090	812 414	$P_1 - S$
1^-	161,341	619 805	$P_1 - P_1$	0^-	123,051	812 671	$P_0 - S$
3	161,308	619 932	$P_2 - P_2$	0^+	122,251	817 989	$2p\ ^3P_2 - 3p'\ ^3P_1$
1	161,257	620 128	$P_0 - P_1$	2	122,200	818 331	$P_{21} - P_{20}$
1^+	161,174	620 447	$P_1 - P_2$	0^-	122,169	818 538	$P_1 - P_1$
4	153,880	649 857	$2p\ ^3P_2 - 3s\ ^3S$	1	122,122	818 853	$P_{01} - P_{12}$
3	153,741	650 445	$P_1 - S$				
2	153,678	650 711	$P_0 - S$	$0d$	113,840	878 426	$2p'\ ^3P - 4d'\ ^3D$
2^-	146,718	681 580	$2p'\ ^3P_2 - 3d'\ ^3D_2$	1^+	109,040	917 095	$2p\ ^3P_2 - 4d\ ^3D_3$
4	146,676	681 775	$P_2 - D_3$	1	108,975	917 642	$P_{10} - D_{21}$
3	146,613	682 068	$P_1 - D_2$	0^+	99,105	1009 031	$2p\ ^3P_2 - 5d\ ^3D_3$
2	146,576	682 240	$P_0 - D_1$	0	99,044	1009 652	$P_{10} - D_{21}$
3	145,691	686 384	$2p'\ ^3P_2 - 3d'\ ^3P_2$				
1	145,630	686 672	$P_2 - P_1$				
1	145,585	686 884	$P_1 - P_2$				
1	145,489	687 337	$P_1 - P_0$				
1	145,462	687 465	$P_0 - P_1$				

Tabelle 6.
F VI, Singuletterme.

$2s\ ^1S_0$	1 267 581	$2p\ ^1P_1$	1 080 736	$2p'\ ^1S_0$	927 225
				$^1D_2$	992 986

Grenze: $2s\ ^2S_1$ (= 0).

$3s\ ^1S_0$	503 185	2,8019	$3d\ ^1D_2$	440 724	2,9939
			$4d\ ^1D_2$	248 207	3,9895
$3p\ ^1P_1$	479 702	2,8697			
$4p\ ^1P_1$	259 547	3,9013			

Grenze: $2p\ ^2P_2$ (− 113 235).

$3s'\ ^1P$	380 008	2,8300	$3d'\ ^1P_1$	317 525	3,0283
			$^1D_2$	345 762	2,9337
$3p'\ ^1P_1$	372 290	2,8524	$^1F_3$	320 278	3,0187
$^1D_2$	342 167	2,9453			

Tabelle 7.
F VI, Tripletterme.

$2p\ ^3P_0$	1 171 162	*260*	$2p'\ ^3P_0$	1 016 416	*288*
$^3P_1$	1 170 902	*572*	$^3P_1$	1 016 128	*511*
$^3P_2$	1 170 330		$^3P_2$	1 015 617	

Grenze: $2\,s\,^2S_1$ (= 0).

$3s\,^3S_1$	520 473	2,7550	$3d\,^3D_3$	455 534	2,9448
			$4d\,^3D_3$	253 235	3,9497
			$5d\,^3D_3$	161 299	4,9489

Grenze: $2\,p\,^2P_2$ (− 113235); $^2P_1$ (− 112250).

$3\,s'\,^3P_0$	396 603	*283*		$3d'\,^3P_0$	328 791	*−154*	
$^3P_1$	396 320	*637*		$^3P_1$	328 945	*−288*	
$^3P_2$	395 683		2,7861	$^3P_2$	329 233		2,9880
				$^3D_1$	334 176		
$3p'\,^3S_1$	358 477		2,8939	$^3D_2$	334 060	*116*	
$^3P_0$	352 571	*230*		$^3D_3$	333 842	*218*	2,9726
$^3P_1$	352 341	*342*		$4d'\,^3D_3$	137 191		3,9718
$^3P_2$	351 999		2,9140				
$^3D_1$	367 302	*353*					
$^3D_2$	366 949	*562*					
$^3D_3$	366 387		2,8699				

berechnet. Die derart ermittelten höheren Terme sind sicher genauer als die Werte, welche durch die verhältnismäßig unsicheren Wellenzahlen der kurzwelligen Linien angegeben werden. Das Ionisationspotential für F VII ergibt sich zu $1\,493\,682 \cdot 1{,}2336 \cdot 10^{-4} = 184{,}261$ Volt.

F VI. Die Wellenlängen des Spektrums F VI liegen in einer den Übergängen zwischen zweiquantigen Termen entsprechenden langwelligen Gruppe λ 535 bis 1139 und in einer kurzwelligen mit $\lambda < 195$ Å. Die großen Wellenlängen treten verhältnismäßig schwach auf und die Kombination $2\,p\,^1P - 2\,p'\,^1S$ konnte nicht beobachtet werden. Die Wellenzahl dieser Kombination wurde jedoch mit Hilfe des Gesetzes der irregulären Dublette geschätzt und derart wurde der Term $2\,p'\,^1S$ mit einem Fehler von 50 bis 100 cm^{-1} festgelegt, welcher Fehler auch dem Term $3\,d'\,^1P$ anhaftet.

Die absoluten Werte der Tripletterme wurden aus der Serie $nd\,^3D_3$ auf 50 bis 100 cm^{-1} genau bestimmt. Die Differenz $2\,s\,^1S - 2\,p\,^3P_2$ wurde mit Hilfe der Dublettserien in F V geschätzt, die je gegen einen dieser Terme gehen; dabei wurde auch das Gesetz der irregulären Dublette für $2\,s\,^1S - 2\,p\,^3P_1$ berücksichtigt. Die in dieser Weise für das Singulettsystem erhaltenen Absolutwerte dürften eine Genauigkeit von 200 bis 300 cm^{-1} haben.

Das Ionisationspotential für F VI ergibt sich zu $1\,267\,581 \cdot 1{,}2336 \cdot 10^{-4} = 156{,}369$ Volt.

Upsala, Physikal. Institut der Universität, 3. April 1934.

Zur Theorie der Supraleitung.

Von **R. Schachenmeier** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1934.)

Es wird das Verhalten der den Braggschen Interferenzbedingungen genügenden Elektronen gegenüber den elementaren Streuprozessen untersucht; ferner werden die für den Zustand der Supraleitung maßgebenden Quantenzustände bei endlichem Gitterpotential berechnet.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich eine Theorie der Supraleitung in ihren Grundzügen entworfen, welche auf Grund der Wellenmechanik Rechenschaft zu geben versucht von dem widerstandslosen Fließen des elektrischen Stromes im Zustand der Supraleitung sowie von dem nahezu sprunghaften Wiedereinsetzen des Ohmschen Widerstandes bei der Sprungpunktstemperatur. Bei der Neuheit des Gegenstandes konnten naturgemäß nicht alle Teile der umfassenden Theorie gleich ausführlich behandelt werden. Einige Sonderfragen[2]), welche hauptsächlich die Grundlagen betreffen, werden nachstehend selbständig bearbeitet. Es wird gezeigt, daß die Leitungselektronen, deren Eigenwerte in die Umgebung der sogenannten kritischen Punkte[3]) fallen, bei tiefen Temperaturen durch Zusammenstöße mit den elastischen Wellen keine merkliche Streuung erfahren; ferner werden die Quantenzustände, welche infolge der Entartung des aus Leitungselektronen[4]) und Serienelektronen[4]) bestehenden Systems möglich sind, bei endlichem Gitterpotential berechnet.

Auf diese Weise tritt zugleich das Verhältnis der a. a. O. aufgestellten Theorie der Supraleitung zu der bisherigen Theorie der Metalle deutlicher hervor. Erstere bleibt bestehen, insbesondere auch die Erklärung der widerstandslosen Stromleitung und des Sprungpunktes. Weitergehende

---

[1]) Wellenmechanische Vorstudien zu einer Theorie der Supraleitung. ZS. f. Phys. **74**, 503, 1932; im folgenden als „Vorstudien" zitiert. — [2]) Diese Fragen haben sich mir als die Quintessenz von Entgegenhaltungen und Einwänden ergeben, welche mir aus Fachkreisen bekannt geworden sind. Ich glaube, letztere zugleich mit nachfolgenden Ausführungen erledigt zu haben. — [3]) Vgl. jedoch S. 208 „Nachtrag bei der Korrektur"; vgl. S. 184, Anm. 2 u. 3. — [4]) Als Leitungselektron und Serienelektron bezeichnen wir, ebenso wie in „Vorstudien", diejenigen Lösungen der Wellengleichung des Einelektronenproblems in einem periodischen Potentialfeld, welche man in den beiden Grenzfällen schwacher und starker Bindung erhält. Beide werden als Näherungen nullter Ordnung aufgefaßt, von welchen ausgehend nächsthöhere Approximationen des jeweiligen Mehrelektronenproblems gewonnen werden. Deren Eigenschaften sind von speziellen Annahmen über den Verlauf des Gitterpotentials weitgehend unabhängig.

Folgerungen aus derselben, welche sich für das Verständnis der überaus mannigfaltigen Versuchsergebnisse als fruchtbar erweisen werden, bleiben späteren Mitteilungen vorbehalten.

§ 1. Über den Stoß zwischen den elastischen Wellen und den zur Umgebung des kritischen Punktes gehörigen Leitungselektronen.

Wie in der Theorie der Metalle[1]) gezeigt wird, gehören die erlaubten Energiewerte der Leitungselektronen einem Streckenspektrum an, welches in einzelne Banden zerfällt. Diese sind durch verbotene Gebiete zu beiden Seiten der kritischen Punkte voneinander getrennt[2]). Die Wellenfunktionen, welche zu Eigenwerten in der Umgebung[3]) eines kritischen Punktes gehören, erfahren Laue-Reflexionen an den Netzebenen des Gitters. Nach „Vorstudien" kommen für die Supraleitung nur diejenigen Leitungselektronen in Betracht, deren Eigenwerte in der Umgebung eines kritischen Punktes liegen. Der tiefere Grund hierfür ist der Umstand, daß dieser Teil des Spektrums entartet ist. Dies hat zur Folge, daß man auf die entsprechenden Eigenwerte des Zweielektronenproblems ähnliche störungstheoretische und gruppentheoretische Überlegungen anwenden kann, wie sie für mehrfache Eigenwerte eines Punktspektrums Gültigkeit haben.

Die besonderen Eigenschaften, durch welche diese Leitungselektronen ausgezeichnet sind, sind l. c. an verschiedenen Stellen[4]) charakterisiert. In diesem § 1 soll ihr Verhalten gegenüber Zusammenstößen mit den die Wärmebewegung des Gitters repräsentierenden elastischen Wellen genauer studiert werden. Wir werden finden, daß sie sich in dieser Beziehung wesentlich unterscheiden von den die gewöhnliche Elektrizitätsleitung vermittelnden Leitungselektronen.

Wir betrachten das Leitungselektron in einem würfelförmigen Grundgebiet von der Kantenlänge K. Auf der Oberfläche sind die Cyclizitätsbedingungen vorgeschrieben.

---

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928; W. V. Houston, ebenda **48**, 449, 1928; F. Bloch, ebenda **52**, 555, 1928; L. Nordheim, Ann. d. Phys. **9**, 607, 1931; L. Brillouin, Quantenstatistik, „Struktur der Materie" XIII; R. Peierls, Ergebnisse d. exakten Naturwissensch. **11**, 274. Weitere Literatur siehe bei diesen Verfassern. — [2]) Unter „kritischem Punkt" verstehen wir einen Energiewert, für welchen, beim Übergang zu freien Elektronen, die Braggschen Interferenzbedingungen streng erfüllt werden können. — [3]) Als „Umgebung eines kritischen Punktes" betrachten wir diejenigen Teile der Banden, welche unmittelbar an ein verbotenes Gebiet stoßen. — [4]) A. a. O., S. 514, 516, 527, 528, 534.

Die Wellengleichung des kräftefreien Elektrons lautet:

$$\Delta_x \psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2}(P - F)\psi = 0. \tag{1,01}$$

(m bedeutet die Elektronenmasse, h die Plancksche Konstante, P die potentielle Energie des Elektrons in einem konstanten Potentialfeld, F den Eigenwert).

Es seien

$$\psi_{\mathfrak{k}} = \frac{1}{\sqrt{K^3}} e^{2\pi i(\mathfrak{k}, \mathfrak{r})}, \qquad \psi_{\mathfrak{k}'} = \frac{1}{\sqrt{K^3}} e^{2\pi i(\mathfrak{k}', \mathfrak{r})} \tag{1,02}$$

Eigenfunktionen, deren Impulsvektoren $\mathfrak{k}, \mathfrak{k}'$ die Braggschen Bedingungen erfüllen[1])

$$\mathfrak{k} - \mathfrak{k}' + \mathfrak{n} \cdot \frac{1}{a} = 0 \tag{1,03}$$

und vermittels eines Parameters ε miteinander zusammenhängen gemäß

$$\mathfrak{k}_x'^2 + \mathfrak{k}_y'^2 + \mathfrak{k}_z'^2 = \mathfrak{k}_x^2 + \mathfrak{k}_y^2 + \mathfrak{k}_z^2 + \varepsilon, \tag{1,04}$$

wobei

$\mathfrak{r}$ = Fahrstrahl zum Punkt (x, y, z),
$\mathfrak{n} = \mathfrak{n}_x, \mathfrak{n}_y, \mathfrak{n}_z = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$,
a = Gitterkonstante eines kubischen Gitters,
$K = G \cdot a$.
$\mathfrak{H}$ = große ganze Zahl.

Die zugehörigen Eigenwerte seien $F_{\mathfrak{k}}, F_{\mathfrak{k}'}$. Sind die Gitterpunkte mit Atomionen besetzt, so ist die potentielle Energie des Leitungselektrons an jeder Stelle gegeben durch die dreifach periodische Funktion $U(xyz) \equiv U(x)$ mit der Periode a. Dieselbe kann nach Fourier entwickelt werden:

$$U(x) = \sum_{(\mathfrak{g})} v_{\mathfrak{g}}\, e^{\frac{2\pi i}{a}(\mathfrak{g}, \mathfrak{r})} \quad (\mathfrak{g} \equiv \mathfrak{g}_x, \mathfrak{g}_y, \mathfrak{g}_z = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots). \tag{1,05}$$

Die Wellengleichung lautet im Gitter

$$\Delta_x \psi' - \frac{8\pi^2 m}{h^2}(U(x) - F')\psi' = 0. \tag{1,06}$$

---

[1]) In „Vorstudien", § 3, ist der Primärstrahl $\mathfrak{k}$ (dort mit $\mathfrak{k}_{000} = \mathfrak{k}_0$ bezeichnet) in Richtung einer vierzähligen Symmetrieachse gelegt. Daher treten fünf reflektierte Strahlen gleichzeitig auf. Die Struktur des Streckenspektrums in der Nähe des kritischen Punktes wird beherrscht von der Determinante (42), S. 513 a. a. O. Die Aufspaltung bleibt dieselbe wie unten angegeben. Wir können daher die folgenden Überlegungen an dem einfachen Fall, daß $\mathfrak{k}$ nicht in die Symmetrieachse fällt, durchführen.

Ihre Eigenwerte sind[1]) in Abhängigkeit von dem Parameter ε

$$\left.\begin{aligned} F'_\alpha &= \frac{F_\mathfrak{k}+F_{\mathfrak{k}'}}{2} - \sqrt{V^2_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}+\frac{h^4\varepsilon^2}{16m^2}} = \frac{F_\mathfrak{k}+F_{\mathfrak{k}'}}{2}-\eta, \\ F'_\beta &= \frac{F_\mathfrak{k}+F_{\mathfrak{k}'}}{2} + \sqrt{V^2_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}+\frac{h^4\varepsilon^2}{16m^2}} = \frac{F_\mathfrak{k}+F_{\mathfrak{k}'}}{2}+\eta, \end{aligned}\right\} \quad (1,07)$$

wobei

$$V_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} = \frac{1}{K^3}\int_{(K^3)} U(x)\, e^{2\pi i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')\mathfrak{r}}\, d\tau(x) \qquad (d\tau(x) = dx\,dy\,dz), \quad (1,08)$$

und das Integral über das Grundgebiet zu erstrecken ist.

Die zugehörigen Eigenfunktionen sind

$$\psi''_\alpha = B_\alpha \psi_\mathfrak{k} + B'_\alpha \psi_{\mathfrak{k}'} + q_\alpha, \quad (1,09)$$

$$\psi''_\beta = B_\beta \psi_\mathfrak{k} + B'_\beta \psi_{\mathfrak{k}'} + q_\beta. \quad (1,10)$$

q_α, q_β sind kleine Korrektionsglieder. Die Koeffizienten $B_\alpha, B'_\alpha, B_\beta, B'_\beta$ sind in bekannter Weise von dem Parameter ε abhängig. Zur Vereinfachung der späteren Formeln bilden wir hieraus Lösungen, welche in der Hauptsache stehende Wellen darstellen:

$$\psi'_\alpha = \tfrac{1}{2}(\psi''_\alpha + \overline{\psi}''_\alpha) = \frac{1}{\sqrt{K^3}}\{B_\alpha \cos 2\pi(\mathfrak{k},\mathfrak{r}) + B'_\alpha \cos 2\pi(\mathfrak{k}'\,\mathfrak{r}) + \tfrac{1}{2}(q_\alpha + \bar{q}_\alpha)\} \quad (1,11)$$

$$\psi'_\beta = \tfrac{1}{2}(\psi''_\beta + \overline{\psi}''_\beta) = \frac{1}{\sqrt{K^3}}\{B_\beta \cos 2\pi(\mathfrak{k},\mathfrak{r}) + B'_\beta \cos 2\pi(\mathfrak{k}'\,\mathfrak{r}) + \tfrac{1}{2}(q_\beta + \bar{q}_\beta)\}. \quad (1,12)$$

Ferner verwenden wir als Eigenfunktionen von (1,01) die stehenden Wellen

$$\psi = -\frac{i}{2}(\psi_\mathfrak{k} - \overline{\psi}_\mathfrak{k}) = \frac{1}{\sqrt{K^3}} \sin 2\pi(\mathfrak{k},\mathfrak{r}) \quad (1,13)$$

mit dem Eigenwert

$$F_\mathfrak{k} = F = P + \frac{h^2}{2m}\mathfrak{k}^2. \quad (1,14)$$

Es möge nun eine elastische Welle den Kristall durchlaufen. Der Vektor der elastischen Verschiebung sei (t bedeutet die Zeit):

$$f = \mathfrak{d}\, e^{2\pi i(\mathfrak{p}\,\mathfrak{r})}\, e^{2\pi i \nu_\mathfrak{p} t}. \quad (1,15)$$

$\mathfrak{d}$ ist klein im Vergleich zur Gitterkonstante a. Da bei den in Frage kommenden tiefen Temperaturen die elastischen Wellen bereits lang sind, so ist $|\mathfrak{p}|$ im allgemeinen klein im Vergleich zu $1/a$. Ferner darf man

[1]) Vgl. z. B. L. Brillouin, a. a. O., 8. Kap., 7. Absch.; L. Nordheim, a. a. O., § 2.

annehmen, daß die elastischen Wellen die Cyclizitätsbedingungen erfüllen, d. h. daß die Kantenlänge K des Grundquaders ein ganzes Vielfaches von $1/\mathfrak{p}_x$, $1/\mathfrak{p}_y$, $1/\mathfrak{p}_z$ ist.

Das Potential wird infolge der elastischen Deformation des Gitters

$$U'(x) = U(x) - (f, \operatorname{grad} U), \tag{1,16}$$

und das Leitungselektron hat der Wellengleichung zu genügen

$$\Delta_x \psi'(t) - \frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial \psi'(t)}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} U'(x) \cdot \psi'(t) = 0. \tag{1,17}$$

Wir wenden zunächst das bekannte Störungsverfahren an, indem wir $\mathfrak{d}$ als Störungsparameter auffassen und unter Vernachlässigung höherer Potenzen eine zu ψ'_a benachbarte Lösung der gestörten Wellengleichung (1, 17) suchen. Die Störung

$$U' - U = -(\mathfrak{d}, \operatorname{grad} U)\, e^{2\pi i [(\mathfrak{p}\,\mathfrak{r}) + \nu_{\mathfrak{p}}\, t]}$$

ist mit der Zeit langsam veränderlich. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, setzen wir im Anschluß an Schrödinger[1])

$$\psi'(t) = \psi'_a e^{2\pi i \nu_a t} + w_+ e^{2\pi i (\nu_a + \nu_{\mathfrak{p}}) t} + w_- e^{2\pi i (\nu_a - \nu_{\mathfrak{p}}) t}, \tag{1,18}$$

$$\nu_a = \frac{1}{h} F'_a,$$

und erhalten für $w_\pm$ die inhomogene Gleichung

$$\Delta_x w_\pm - \frac{8\pi^2 m}{h^2} [U(x) - h(\nu_a \mp \nu_{\mathfrak{p}})]\, w_\pm = r \tag{1,19}$$

mit

$$r = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (\mathfrak{d}, \operatorname{grad} U)\, e^{2\pi i (\mathfrak{p}, \mathfrak{r})} \cdot \psi'_\alpha. \tag{1,20}$$

Wir führen nun den Nachweis der Existenz je einer endlichen Lösung von (1, 19), indem wir zeigen, daß die Inhomogenität orthogonal ist zu allen Lösungen der entsprechenden homogenen Gleichung, also daß

$$\int r\, \psi'_\alpha \, \mathrm{d}\tau(x) = 0, \quad \int r\, \psi'_\beta \, \mathrm{d}\tau(x) = 0 \tag{1,21}$$

für alle Werte des in den Eigenfunktionen ψ'_α, ψ'_β enthaltenen Parameters ε.

Wegen (1, 11), (1, 09) ist (1, 21) erfüllt, wenn

$$\int r\, \psi_{\mathfrak{k}'} \, \mathrm{d}\tau(x) = \int r\, \psi_{\mathfrak{k}} \, \mathrm{d}\tau(x) = \int r\, \overline{\psi}_{\mathfrak{k}'} \, \mathrm{d}\tau(x) = \int r\, \overline{\psi}_{\mathfrak{k}} \, \mathrm{d}\tau(x) = 0, \tag{1,22}$$

wo $\mathfrak{k}, \mathfrak{k}'$ den Bedingungen (1, 03) und (1, 04) genügen.

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **81**, 109, 1926, § 2.

Benutzt man die Reihenentwicklung (1, 05) für $U(x)$, so wird z. B.

$$K^3 \cdot \int r\, \bar{\psi}_{t'}\, \mathrm{d}\tau(x) = \sum_{(\mathfrak{g})} 2\pi i \mathfrak{d}\mathfrak{g} \frac{1}{a} v_{\mathfrak{g}} \int e^{2\pi i \left(t - t' + \mathfrak{g}\frac{1}{a} + \mathfrak{p}\right)\tau} \mathrm{d}\tau(x)$$
$$+ \sum_{(\mathfrak{g})} 2\pi i \mathfrak{d}\mathfrak{g} \frac{1}{a} v_{\mathfrak{g}} \int e^{2\pi i \left(\mathfrak{g}\frac{1}{a} + \mathfrak{p}\right)\tau} \mathrm{d}\tau(x) + \cdots \qquad (1,23)$$

Die zweite Summe verschwindet, da natürlich das Glied mit $\mathfrak{g} = 0$ verschwindet, ferner für $\mathfrak{g} \neq 0$ der Exponent des Integranden von der Größenordnung $1/a$ ist, und außerdem der Integrand die Cyclizitätsbedingungen erfüllt.

Um zu zeigen, daß auch die erste Summe verschwindet, betrachten wir zunächst dasjenige Glied, für welches (1, 03) erfüllt ist. Dasselbe reduziert sich auf

$$2\pi i \mathfrak{d}\mathfrak{n} v_{\mathfrak{n}} \int e^{2\pi i (\mathfrak{p}, \tau)} \mathrm{d}\tau(x) \qquad (1,24)$$

und ist gleich Null, weil die elastischen Wellen die Cyclizitätsbedingungen erfüllen. Die übrigen Summanden, bei welchen (1, 03) nicht erfüllt ist, schreiben wir, indem wir die betreffenden Indizes $\mathfrak{g}_x, \mathfrak{g}_y, \mathfrak{g}_z \equiv \mathfrak{g} \neq \mathfrak{n}$ mit $\mathfrak{h}_x, \mathfrak{h}_y, \mathfrak{h}_z \equiv \mathfrak{h}$ bezeichnen:

$$2\pi i \mathfrak{d}\mathfrak{g} \frac{1}{a} v_{\mathfrak{h}} \int e^{2\pi i \left[\left(t - t' + \mathfrak{h}\frac{1}{a}\right)\tau + (\mathfrak{p}\tau)\right]} \mathrm{d}\tau(x). \qquad (1,25)$$

Der im Exponent auftretende Vektor

$$\mathfrak{q} = \mathfrak{k} - \mathfrak{k}' + \mathfrak{h}\frac{1}{a} \qquad (1,26)$$

ist wegen (1, 03):

$$\mathfrak{q} = \frac{1}{a}(\mathfrak{h} - \mathfrak{n}). \qquad (1,27)$$

Sein Betrag ist also $\neq 0$ und von der Größenordnung $1/a$. Das Integral schreibt sich:

$$\int e^{2\pi i (\mathfrak{q} - \mathfrak{p})\tau} \mathrm{d}\tau(x) \qquad (1,28)$$

und verschwindet, da der Integrand auf der Oberfläche des Grundgebiets den Cyclizitätsbedingungen genügt.

Damit ist gezeigt, daß der Ausdruck (1, 23) gleich Null ist. Auf demselben Wege findet man, daß auch die übrigen Integrale (1, 22) verschwinden. Die Existenz von $w_{\pm}$ ist also bewiesen, und (1, 18) ist eine Lösung der gestörten Wellengleichung, welche wir auch als stehende Welle auffassen können, deren Amplitude infolge von Schwebungen eine langsame Modulation erfährt:

$$\psi'(t) = \left\{\psi'_a + w_+ e^{2\pi i \nu_{\mathfrak{p}} t} + w_- e^{-2\pi i \nu_{\mathfrak{p}} t}\right\} e^{2\pi i \nu_a t}. \qquad (1,29)$$

Es ist ihr naturgemäß kein scharfer Energiewert zugeordnet. Die Lösung stellt aber einen stationären Zustand dar und entspricht keinem Streuprozeß. Sie ist wesentlich eindeutig[1]).

Es erhebt sich nun die Frage, ob neben der Lösung (1, 18) auch Streuprozesse, d. h. Übergänge aus dem ungestörten Zustand ψ'_a in Zustände mit anderer, scharfer Energie möglich sind. Diese letzten Zustände werden durch (modulierte) ebene Wellen oder Kombinationen solcher dargestellt, welche wir allgemein schreiben

$$\psi'_1 = A_1(x\,y\,z)\,e^{2\pi i(1,\,\tau)}. \tag{1, 30}$$

Es ist der Nachweis zu erbringen, daß die betreffenden Übergangswahrscheinlichkeiten verschwinden. Zu dem Zweck machen wir für die Lösung der gestörten Wellengleichung (1, 17) den allgemeinstmöglichen Ansatz

$$\psi'(t) = \psi'_a e^{2\pi i \nu_a t} + \psi^{(0)}(t), \tag{1, 31}$$

$$\psi^{(0)}(t) = \sum_{(1)} C_1 \omega_1(t)\, A_1(x\,y\,z)\, e^{2\pi i(1,\,\tau)}, \tag{1, 32}$$

worin über alle Eigenfunktionen der ungestörten Wellengleichung (1, 06) summiert ist. $\psi^{(0)}(t)$ hat der inhomogenen Wellengleichung zu genügen

$$\Delta_x \psi^{(0)}(t) - \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial \psi^{(0)}(t)}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} U(x)\,\psi^{(0)}(t) = -\frac{8\pi^2 m}{h^2}(f, \operatorname{grad} U)\,\psi'_a e^{2\pi i \nu_a t}. \tag{1, 33}$$

Um den Anfangsbedingungen gerecht zu werden, nach welchen zur Zeit $t = 0$

$$\psi^{(0)}(0) = 0 \tag{1, 34}$$

sein muß, setzen wir

$$\omega_1(t) = e^{2\pi i(\nu_a + \nu_p)t} - e^{2\pi i \nu_1 t}, \tag{1, 35}$$

worin ν_a, ν_p die oben festgelegte Bedeutung haben, und die Frequenz ν_1 der Welle ψ'_1 noch unbestimmt ist.

Wenn in (1, 32) einer oder mehrere der Koeffizienten C_1 sich als von Null verschieden erweisen sollten, so sind die zugehörigen Wellen ψ'_1 als gestreute Wellen aufzufassen.

Einsetzen von (1, 32) in (1, 33) ergibt:

$$\sum h(\nu_a + \nu_p - \nu_1)\, C_1 A_1 e^{2\pi i[(\nu_a + \nu_p)t + (1,\,\tau)]} = -(f, \operatorname{grad} U)\,\psi'_a e^{2\pi i \nu_a t}. \tag{1, 36}$$

Die rechte und die linke Seite haben wegen (1, 15) gleichen Zeitfaktor, durch welchen wir beiderseits kürzen. Um die Amplituden C_1 mit den

[1]) Vgl. E. Schrödinger, a. a. O., S. 115.

Übergangswahrscheinlichkeiten in Beziehung zu setzen, multiplizieren wir beide Seiten mit der konjugiert komplexen Eigenfunktion

$$\overline{\psi}'_{\mathfrak{l}} = \overline{A}_{\mathfrak{l}}\, e^{-2\pi i(\mathfrak{l},\mathfrak{r})} \tag{1,37}$$

und integrieren über das Grundgebiet[1]). Das ergibt

$$h(\nu_a + \nu_{\mathfrak{p}} - \nu_{\mathfrak{l}})\, C_{\mathfrak{l}} = -B_a \int (\mathfrak{d}, \operatorname{grad} U)\, \overline{A}_{\mathfrak{l}}\, e^{2\pi i(\mathfrak{k}-\mathfrak{l}+\mathfrak{p})\mathfrak{r}}\, \mathrm{d}\tau(x) - B'_a \int (\mathfrak{d}, \operatorname{grad} U)\, e^{2\pi i(\mathfrak{k}'-\mathfrak{l}+\mathfrak{p})\mathfrak{r}}\, \mathrm{d}\tau(x). \tag{1,38}$$

Zunächst formen wir die rechtsstehenden Integrale um[2]). Die potentielle Energie $U(x)$, für welche wir bisher die Reihendarstellung (1, 05) benutzt haben, kann auch geschrieben werden

$$U(x) = P + \sum_{(\mathfrak{g})} V(\mathfrak{r} - a\mathfrak{g}), \tag{1,39}$$

wo V die potentielle Energie des Elektrons in der Umgebung eines isolierten Gitterions bedeutet. Damit wird[3])

$$\begin{aligned}
&\int (\mathfrak{d}, \operatorname{grad} U)\, \overline{A}_{\mathfrak{l}}\, e^{2\pi i(\mathfrak{k}-\mathfrak{l}+\mathfrak{p})\mathfrak{r}}\, \mathrm{d}\tau(x)\\
&= \int \sum_{(\mathfrak{g})} \{V(\mathfrak{r} - a\mathfrak{g} - \mathfrak{d}) - V(\mathfrak{r} - a\mathfrak{g})\}\, \overline{A}_{\mathfrak{l}}\, e^{2\pi i(\mathfrak{k}-\mathfrak{l}+\mathfrak{p})\mathfrak{r}}\, \mathrm{d}\tau(x)\\
&= \int \sum_{(\mathfrak{g})} V(\mathfrak{r}-a\mathfrak{g})[\overline{A}_{\mathfrak{l}}(\mathfrak{r}+\mathfrak{d})\, e^{2\pi i(\mathfrak{k}-\mathfrak{l}+\mathfrak{p})(\mathfrak{r}+\mathfrak{d})} - \overline{A}_{\mathfrak{l}}(\mathfrak{r})\, e^{2\pi i(\mathfrak{k}-\mathfrak{l}+\mathfrak{p})\mathfrak{r}}]\, \mathrm{d}\tau(x). \qquad (1,40)
\end{aligned}$$

Da die Wellenfunktionen stetig und differenzierbar sind, kann dieser Ausdruck geschrieben werden

$$\begin{aligned}
&\int (\mathfrak{d}, \operatorname{grad} U)\, \overline{A}_{\mathfrak{l}}\, e^{2\pi i(\mathfrak{k}-\mathfrak{l}+\mathfrak{p})\mathfrak{r}}\, \mathrm{d}\tau(x)\\
&= \int \sum_{(\mathfrak{g})} V(\mathfrak{r} - a\mathfrak{g})\, (\mathfrak{d} \cdot \operatorname{grad}\{\overline{A}_{\mathfrak{l}}\, e^{2\pi i(\mathfrak{k}-\mathfrak{l}+\mathfrak{p})\mathfrak{r}}\})\, \mathrm{d}\tau(x), \qquad (1,41)\\
&= \int \sum_{(\mathfrak{g})} V(\mathfrak{r}-a\mathfrak{g})[2\pi i(\mathfrak{k}-\mathfrak{l}+\mathfrak{p})\overline{A}_{\mathfrak{l}} + \operatorname{grad}\overline{A}_{\mathfrak{l}}]\, \mathfrak{d}\, e^{2\pi i(\mathfrak{k}-\mathfrak{l}+\mathfrak{p})\mathfrak{r}}\mathrm{d}\tau(x). \qquad (1,42)
\end{aligned}$$

Indem wir die Translation $a \cdot \mathfrak{g}$ vornehmen und das skalare Produkt $(\mathfrak{p}, \mathfrak{d})$ wegen seiner Kleinheit vernachlässigen, erhält das Integral die Form

$$\sum_{(\mathfrak{g})} e^{2\pi i(\mathfrak{k}-\mathfrak{l}+\mathfrak{p})\cdot\mathfrak{g}a} \int_{(\infty)} V(\mathfrak{r})[2\pi i(\mathfrak{k}-\mathfrak{l})\overline{A}_{\mathfrak{l}} + \operatorname{grad}\overline{A}_{\mathfrak{l}}]\, \mathfrak{d}\, e^{2\pi i(\mathfrak{k}-\mathfrak{l}+\mathfrak{p})\mathfrak{r}}\, \mathrm{d}\tau(x). \tag{1,43}$$

[1]) Gemäß Definition hat dasselbe die Größe K^3. Da die Cyclizitätsbedingungen erfüllt sind, dürfen die Integrale auch über ein Gebiet M^3K^3 erstreckt und mit $1/M^3$ multipliziert werden. Die Ausdrücke der nachstehenden Formeln (1, 40) bis (1, 43) sind als Grenzwerte für $M \to \infty$ aufzufassen; vgl. L. Brillouin, a. a. O., S. 325. — [2]) Die hierzu nötigen Rechnungen findet man ausführlicher bei L. Brillouin, a. a. O., S. 325. — [3]) Um übersichtliche Formeln zu erhalten, denken wir in (1, 36) ψ''_a anstatt ψ'_a geschrieben und damit die nachfolgenden Betrachtungen angestellt. Ebenso wird dann mit $\overline{\psi}''_a$ verfahren. Das Ergebnis gilt dann auch für die Kombination $\psi'_a = \frac{1}{2}(\psi''_a + \overline{\psi}''_a)$.

Die Summe[1])

$$\sum_{(\mathfrak{g}_x, \mathfrak{g}_y, \mathfrak{g}_z = 0, \ldots, G)} e^{2\pi i (\mathfrak{k} - \mathfrak{l} + \mathfrak{p})\mathfrak{g} a} \tag{1,44}$$

ist gleich Null, außer wenn

$$\mathfrak{k} - \mathfrak{l} + \mathfrak{p} = \mathfrak{m}\frac{1}{a}; \quad (\mathfrak{m} \equiv \mathfrak{m}_x, \mathfrak{m}_y, \mathfrak{m}_z = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots). \tag{1,45}$$

Demnach ist auch das Integral (1, 40) nur dann von Null verschieden, wenn (1, 45) erfüllt ist[2]).

Wir unterscheiden den Fall $\mathfrak{m} = 0$ als Normalfall von den Elektronenübergängen mit $\mathfrak{m} \neq 0$, welche als sogenannte Umklapp-Prozesse bezeichnet werden.

Das analoge gilt auch für das zweite auf der rechten Seite von (1, 38) stehende Integral.

Wir schließen zunächst Umklapp-Prozesse aus.

Die rechte Seite von (1, 38) kann dann bei festen $\mathfrak{k}, \mathfrak{k}', \mathfrak{p}$ durch zwei Impulse $\mathfrak{l}, \mathfrak{l}'$ von Null verschieden gemacht werden, nämlich entweder, indem

$$\mathfrak{k} - \mathfrak{l} + \mathfrak{p} = 0, \quad \text{wobei} \quad \mathfrak{k} - \mathfrak{l}' + \mathfrak{p} \neq 0, \tag{1,46}$$

oder indem

$$\mathfrak{k}' - \mathfrak{l}' + \mathfrak{p} = 0, \quad \text{wobei} \quad \mathfrak{k}' - \mathfrak{l} + \mathfrak{p} \neq 0. \tag{1,47}$$

Für alle anderen Indextripel $\mathfrak{l}, \mathfrak{l}'$ sind die Koeffizienten $C_\mathfrak{l}$, $C_{\mathfrak{l}'}$ gleich Null. $\mathfrak{l}, \mathfrak{l}'$ sollen von nun an diejenigen festen Indextripel bedeuten, welche durch die vorstehenden Vektorgleichungen (1, 46), (1, 47) definiert sind. Die Summe (1, 32) reduziert sich dann auf die beiden Glieder mit diesen Indizes $\mathfrak{l}$ und $\mathfrak{l}'$, und aus (1, 38) folgt

$$h(\nu_a + \nu_\mathfrak{p} - \nu_\mathfrak{l}) C_\mathfrak{l} = -B_a \int (\mathfrak{d}, \operatorname{grad} U)\, \overline{A}_\mathfrak{l}\, e^{2\pi i (\mathfrak{k} - \mathfrak{l} + \mathfrak{p})\mathfrak{r}}\, d\tau(x), \tag{1,48}$$

$$h(\nu_a + \nu_\mathfrak{p} - \nu_{\mathfrak{l}'}) C_{\mathfrak{l}'} = -B'_a \int (\mathfrak{d}, \operatorname{grad} U)\, \overline{A}_{\mathfrak{l}'}\, e^{2\pi i (\mathfrak{k}' - \mathfrak{l}' + \mathfrak{p})\mathfrak{r}}\, d\tau(x). \tag{1,49}$$

Daß zwei Matrixelemente auftreten, ist eine Folge der Entartung des Spektrums beim kritischen Punkt. Die Beziehungen (1, 48), (1, 49) sind maßgebend für den Übergang $\mathfrak{k} \to \mathfrak{l}$, $\mathfrak{k}' \to \mathfrak{l}'$ des Elektronenzustandes und

---

[1]) Während in den Formeln (1, 40) bis (1, 43) die Summe $\sum_{(\mathfrak{g})}$ von $\mathfrak{g} = 0$ bis $\mathfrak{g} = \infty$ zu erstrecken ist, kann nunmehr in (1, 44) wieder über die Punkte des Grundgebietes summiert werden; vgl. L. Brillouin, a. a. O., S. 325—326. — [2]) Streng genommen ist noch die Amplitude $\mathfrak{d}$ der elastischen Welle (1, 15) ihrerseits zu quanteln, wodurch die bekannten Matrixelemente des Oszillators entstehen. Dieselben führen zu Bedingungen, welche mit (1, 45) übereinstimmen Wir sehen deshalb von dieser „Überquantelung" ab.

$n \to n \pm 1$ des Gitterschwingungszustandes (n ist die Quantenzahl der durch (1, 15) gegebenen elastischen Welle f). Es finden im wesentlichen nur Übergänge statt, bei welchen eine einzige elastische Welle (Oszillator) allein beteiligt ist, nicht mehrere zugleich[1]). Ihre Quantenzahl kann sich dabei nur um ± 1 ändern.

Wenn also durch den Stoß die beiden neuen Wellen $\mathfrak{l}, \mathfrak{l}'$ mit endlichen Amplituden $C_\mathfrak{l}, C_{\mathfrak{l}'}$ entstehen sollen, so müssen notwendig (1, 46), (1, 47) erfüllt sein. Zugleich müssen die Frequenzbeziehungen gelten

$$\nu_a + \nu_\mathfrak{p} - \nu_\mathfrak{l} = 0, \tag{1, 50}$$

$$\nu_a + \nu_\mathfrak{p} - \nu_{\mathfrak{l}'} = 0. \tag{1, 51}$$

Denn nur dann folgen aus (1, 48), (1, 49) merklich von Null verschiedene Koeffizienten $C_\mathfrak{l}$ bzw. $C_{\mathfrak{l}'}$, da $\mathfrak{d}$ und grad U als klein erster Ordnung angenommen werden. $\nu_\mathfrak{p}$ ist positiv zu rechnen im Falle der Absorption eines Schallquants, d. i. Übertragung von thermischer Energie auf das Elektron, negativ bei Emission, d. h. Entstehung eines Schallquants auf Kosten der Elektronenenergie.

Der Fall, daß nur eine einzige neue Welle, z. B. $\mathfrak{l}$, entsteht, ist im vorigen mitenthalten. Denn wenn z. B. nur (1, 46), (1, 50) erfüllt sind, d. h. aus $\mathfrak{k}$ durch den Stoß die Welle $\mathfrak{l}$ entsteht, so bleibt, da ja ψ'_a beide Wellen $\psi'_\mathfrak{k}$, $\psi'_{\mathfrak{k}'}$ in festem Amplitudenverhältnis enthält, nach dem Stoß eine fortschreitende Welle $\mathfrak{k}'$ zurück, welche durch Reflexion an den Netzebenen des Gitters notwendig wieder eine Welle $\mathfrak{k}$ erzeugen müßte. Dieser Vorgang ist daher ein Spezialfall des vorigen allgemeinen mit $\mathfrak{l}' = \mathfrak{k}$. Gleichung (1, 47) muß auch von diesem speziellen Wert $\mathfrak{l}'$ erfüllt sein, denn anderenfalls wäre der zugehörige Streukoeffizient $C_{\mathfrak{l}'} = 0$ [nach (1, 49)], die betreffende Welle $\mathfrak{l}' = \mathfrak{k}$ könnte dann also gar nicht auftreten. Auf die Konsequenzen dieses Umstandes wird später (S. 195/196) eingegangen.

Wir beweisen nun zunächst die Unmöglichkeit der Entstehung von zwei neuen Wellen $\mathfrak{l}, \mathfrak{l}'$ durch den Stoß. Nehmen wir zunächst die Möglichkeit ihrer Entstehung an, so müssen also die Gleichungen (1, 46), (1, 47), (1, 50), (1, 51) erfüllt sein. Die Gleichungen (1, 50), (1, 51) entsprechen dem Energieerhaltungssatz und können auch geschrieben werden

$$[\Delta F'_a]_{\mathfrak{k}-\mathfrak{l}} = h\nu_\mathfrak{p}, \tag{1, 52}$$

$$[\Delta F'_a]_{\mathfrak{k}'-\mathfrak{l}'} = h\nu_\mathfrak{p}, \tag{1, 53}$$

worin links jeweils die Energiedifferenz zwischen dem Zustand vor und nach dem Stoß steht.

---

[1]) Vgl. L. Nordheim, a. a. O., § 4. Über Mehrfachstöße vgl. S. 197/198.

Für die elastische Welle, deren Ausbreitungsgeschwindigkeit γ sei, gilt

$$h\nu_{\mathfrak{p}} = h\gamma\,|\mathfrak{p}| = h\gamma\,\frac{\mathfrak{p}_x}{\cos(x,\mathfrak{p})}, \cdots \tag{1,54}$$

Daher lauten (1, 52), (1, 53) mit Hilfe von (1, 46), (1, 47)

$$[\Delta F'_\alpha]_{\mathfrak{k}-\mathfrak{l}} = h\gamma\,|\mathfrak{k}-\mathfrak{l}|, \tag{1,55}$$

$$[\Delta F'_\alpha]_{\mathfrak{k}'-\mathfrak{l}'} = h\gamma\,|\mathfrak{k}'-\mathfrak{l}'|, \tag{1,56}$$

oder in Komponenten nach den Koordinatenachsen geschrieben:

$$[\Delta F'_\alpha]_{\mathfrak{k}_x-\mathfrak{l}_x} = \frac{h\gamma}{\cos(x\,\mathfrak{p})}(\mathfrak{k}_x-\mathfrak{l}_x), \tag{1,57}$$

$$[\Delta F'_\alpha]_{\mathfrak{k}'_x-\mathfrak{l}'_x} = \frac{h\gamma}{\cos(x\,\mathfrak{p})}(\mathfrak{k}'_x-\mathfrak{l}'_x). \tag{1,58}$$

Wegen (1, 08) schreibt sich die zweite Gleichung (es wird vorausgesetzt, daß $\mathfrak{n}_x \neq 0$, was keine Beschränkung der Allgemeinheit bedeutet):

$$[\Delta F'_\alpha]_{\mathfrak{k}'_x-\mathfrak{l}'_x} = [\Delta F'_\alpha]_{\mathfrak{k}_x+\mathfrak{n}_x\frac{1}{a}-\mathfrak{l}'_x} = \frac{h\gamma}{\cos(x\,\mathfrak{p})}(\mathfrak{k}_x+\mathfrak{n}_x\frac{1}{a}-\mathfrak{l}'_x). \tag{1,59}$$

Die rechten und die linken Seiten der Gleichungen (1, 57), (1, 59) bei festem[1]) $\mathfrak{k}_x = \dfrac{1}{2a}$ sind in Abhängigkeit vom Impuls der gestreuten Welle $\mathfrak{l}_x$ bzw. $\mathfrak{l}'_x$ aufgetragen in Fig. 1 (mit R und L bzw. R' und L' bezeichnet). Dabei ist $\mathfrak{n}_x = -1$ gesetzt. Die Gleichung (1, 57) ist erfüllt in den Schnittpunkten p_1, p_2, ferner Gleichung (1, 59) im Schnittpunkt p_3. Wenn nun (1, 57), (1, 59) simultan bestehen sollen, so müssen mindestens zwei dieser Schnittpunkte zum gleichen Schallquant $h\nu_{\mathfrak{p}}$ gehören [wegen (1, 52), (1, 53)].

Es muß also p_3 die gleiche Abszisse haben wie p_1 oder p_2. Nach dem allgemeinen Habitus der Energie-Impulskurve ist dies aber niemals möglich[2]).

Gleichungen (1,46), (1, 47), (1, 50), (1, 51) sind also unmöglich: Es kann kein Übergang der Wellenfunktion ψ'_α in andere Zustände stattfinden.

---

[1]) Um Fig. 1 möglichst übersichtlich zu machen, ist dieselbe nicht für die Eigenwerte F'_α, sondern für F'_β gezeichnet. Es müßte also in den Formeln (1, 57), (1, 60) F'_β anstatt F'_α geschrieben werden. Die Schlußfolgerungen bleiben die gleichen. — [2]) Für die anderen möglichen Werte von $\mathfrak{n}_x$ sind die die rechten Seiten von (1, 57), (1, 59) darstellenden Geraden in Fig. 2 aufgezeichnet.

Wir lassen nun auch Umklapp-Prozesse zu. Die Summe (1, 32) kann dann mehr als zwei Glieder enthalten. Es genügt aber, nur zwei Glieder zu betrachten, weil das für diese gewonnene Ergebnis a fortiori bei mehr als zwei Gliedern zutrifft. Die rechte Seite von (1, 38) ist $\neq 0$, wenn [neben (1, 50), (1, 51)],

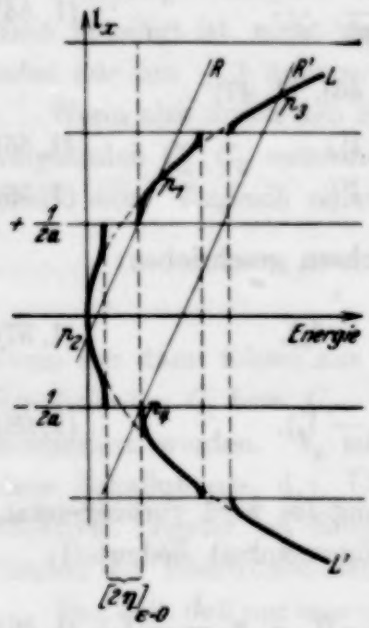


Fig. 1.

$$\mathfrak{k} - \mathfrak{l} + \mathfrak{p} = \mathfrak{m}\frac{1}{a}$$

$$(\mathfrak{m} \equiv \mathfrak{m}_x, \mathfrak{m}_y, \mathfrak{m}_z = 0, \pm 1, \ldots). \quad (1,60)$$

$$\mathfrak{k}' - \mathfrak{l}' + \mathfrak{p} = \mathfrak{m}'\frac{1}{a}$$

$$(\mathfrak{m}' \equiv \mathfrak{m}'_x, \mathfrak{m}'_y, \mathfrak{m}'_z = 0, \pm 1, \ldots). \quad (1,61)$$

Die Umklapp-Prozesse sind dadurch ausgezeichnet, daß sich die Richtung der Bewegung ungefähr umkehrt[1]). Ist z. B. $\mathfrak{m}' \neq 0$, so ist

$$\mathfrak{l}' \sim -\mathfrak{k}'. \quad (1,62)$$

Dann muß aber auch

$$\mathfrak{l} \sim -\mathfrak{k}, \quad (1,63)$$

sein, weil anderenfalls zu $\mathfrak{k}$ keine nach Bragg reflektierte Welle mehr existieren würde, und notwendig durch Reflexion an den Netzebenen wieder eine Welle $\mathfrak{k}'$ entstehen würde. Wegen (1, 60), (1, 61) folgt aus (1, 62), (1, 63)

$$-2\mathfrak{k} + \mathfrak{p} \sim \mathfrak{m}\frac{1}{a}, \quad (1,64)$$

$$-2\mathfrak{k}' + \mathfrak{p} \sim \mathfrak{m}'\frac{1}{a}. \quad (1,65)$$

Aus (1, 65) folgt wegen (1, 03)

$$-2\mathfrak{k} + \mathfrak{p} \sim (\mathfrak{m}' + 2\mathfrak{n})\frac{1}{a}. \quad (1,66)$$

(1, 64) und (1, 66) verlangen (und zwar streng, da $\mathfrak{m}_x, \mathfrak{m}_y, \mathfrak{m}_z, \mathfrak{n}_x, \mathfrak{n}_y, \mathfrak{n}_z$ nur ganz kleine Zahlen sind):

$$\mathfrak{m} - \mathfrak{m}' = +2\mathfrak{n}. \quad (1,67)$$

Da $\mathfrak{m}_x, \mathfrak{m}_y, \mathfrak{m}_z, \mathfrak{m}'_x, \mathfrak{m}'_y, \mathfrak{m}'_z$ nur die Werte 0, ± 1 annehmen können[2]), und wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehmen dürfen

$$\mathfrak{n}_x = \mp 1, \quad \mathfrak{n}_y = 0, \quad \mathfrak{n}_z = 0, \quad (1,68)$$

[1]) Dies folgt aus einer einfachen Energiebetrachtung; vgl. z. B. L. Nordheim, a. a. O., S. 636, Anm. 1. — [2]) Aus energetischen Gründen sind andere Werte unmöglich; vgl. z. B. L. Brillouin, a. a. O., 8. Kap., Abschn. 17, insbesondere S. 332.

so muß notwendig

$$\mathfrak{m}_x = \mp 1, \quad \mathfrak{m}_y = \mathfrak{m}'_y, \quad \mathfrak{m}_z = \mathfrak{m}'_z, \tag{1,69}$$

$$\mathfrak{m}'_x = \pm 1 \tag{1,70}$$

sein. An Stelle der Gleichungen (1, 57), (1, 59) treten die folgenden:

$$[\Delta F_a]_{\mathfrak{k}_x - \mathfrak{l}_x} = \frac{h\gamma}{\cos(x\,\mathfrak{p})}\left(\mathfrak{k}_x - \mathfrak{l}_x - \mathfrak{m}_x \frac{1}{a}\right), \tag{1,71}$$

$$[\Delta F_a]_{\mathfrak{k}_x - \mathfrak{n}_x \frac{1}{a} - \mathfrak{l}'_x} = \frac{h\gamma}{\cos(\mathfrak{p}\,x)}\left(\mathfrak{k}_x - \mathfrak{l}'_x - (\mathfrak{m}'_x - \mathfrak{n}_x)\frac{1}{a}\right). \tag{1,72}$$

Die graphischen Darstellungen der linken Seiten dieser Gleichungen fallen zusammen mit der Kurve L, L' in Fig. 2. Die rechten Seiten sind, wenn in (1, 68), (1, 69), (1, 70) die oberen Vorzeichen gelten, dargestellt durch die Geraden R_{II} bzw. R'_{II}, wenn die unteren Vorzeichen gelten, durch R_{I}, R'_{I}. Sie ergeben keine zum gleichen Schallquant $h\nu_{\mathfrak{p}}$ gehörigen Schnittpunkte mit der Impuls-Energiekurve. Daher können die Gleichungen (1, 71), (1, 72) nicht gleichzeitig bestehen: Umklapp-Prozesse, welche das Elektron aus dem Zustand ψ'_a in einen anderen Zustand überführen würden, sind unmöglich.

Fig. 2.

Wir kommen nun noch zu dem oben (S. 192) zurückgestellten Fall, daß nur eine einzige neue Welle entsteht. Nach den dort angestellten Überlegungen muß, wenn zunächst von Umklapp-Prozessen abgesehen wird, also $\mathfrak{m} = \mathfrak{m}' = 0$ ist, die Gleichung (1, 46) bestehen und daneben anstatt (1, 47)

$$\mathfrak{k}' - \mathfrak{k} + \mathfrak{p} = 0. \tag{1,73}$$

Wegen (1, 03) folgt hieraus

$$\mathfrak{n}\frac{1}{a} + \mathfrak{p} = 0. \tag{1,74}$$

Zu einem Elektronenübergang ist hiernach und wegen (1, 54) ein Schallquant erforderlich von der Größe

$$h\nu_{\mathfrak{p}} = h\gamma\left|\mathfrak{n}\frac{1}{a}\right|. \tag{1,75}$$

Ferner müssen die Beziehungen (1, 57), (1, 59) erfüllt werden. Die linke Seite von (1, 59) reduziert sich auf Null oder auf den Sprung der Energie beim kritischen Punkt

$$[\Delta F_a]_{\mathfrak{n}_a \frac{1}{a}} = \begin{cases} 0 \\ 2 V_{tt'} \end{cases} \qquad (1,76)$$

und muß wegen (1, 53) gleich dem Quant (1, 75) sein, also

$$h\gamma \left| \mathfrak{n} \frac{1}{a} \right| = \begin{cases} 0 \\ 2 V_{tt'} \end{cases}. \qquad (1,77)$$

Dies ist im allgemeinen nicht möglich, denn es ist z. B. für Blei

$$\gamma = 1{,}3 \cdot 10^5, \quad a = 4{,}9 \cdot 10^{-8}, \quad \text{ferner} \quad h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}. \qquad (1,78)$$

Mit diesen Zahlen ist die linke Seite von (1, 77) etwa gleich $1{,}4 \cdot 10^{-14}$ (CGS). $V_{tt'}$ ist schätzungsweise 0,1 bis 1 e-Volt, d. i. 10^{-13} bis 10^{-12} (CGS). Die rechte Seite von (1, 77) ist also 10- bis 100mal kleiner als die linke.

Wenn aber in ganz speziellen Gittern (1, 77) erfüllbar sein sollte, so ist weiterhin zu beachten, daß Quanten von der Größe (1, 75) bei den betrachteten tiefen Temperaturen bereits außerordentlich selten sind; denn ihre Anzahl ist, ausgedrückt durch die Energie $E(\nu T) = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ des Planckschen Oszillators, gleich

$$\frac{1}{h\nu_p} E(\nu_p T). \qquad (1,79)$$

Nun ist, z. B. für Blei, mit Hilfe der obigen Werte (1, 78) und (1, 75)

$$\nu_p \sim 10^{13}.$$

Für diese Frequenz und $T \sim 10^0$ (abs.) ist $E(\nu_p T)$ bereits außerordentlich klein. Daraus folgt, daß die Wärmebewegung des Gitters nur in äußerst seltenen Fällen ausreicht, um einen Übergang nach (1, 74), wenn er nach (1, 77) überhaupt möglich ist, zu gestatten.

Es ist weiterhin denkbar, daß die Entstehung der Welle $\mathfrak{k}' = \mathfrak{k}$ mit einem Umklapp-Prozeß verknüpft wäre. Dann muß nach (1, 61)

$$\mathfrak{k}' - \mathfrak{k} + \mathfrak{p} = \mathfrak{m}' \frac{1}{a} \qquad (1,80)$$

und wegen (1, 03)

$$(\mathfrak{n} - \mathfrak{m}') \frac{1}{a} + \mathfrak{p} = 0 \qquad (1,81)$$

sein. Wenn $\mathfrak{n} - \mathfrak{m}' \neq 0$, so gelten die zu (1, 74) angestellten Überlegungen. Wenn $\mathfrak{n} = \mathfrak{m}'$, so muß auch $\mathfrak{p} = 0$ sein. Dann aber sind die ebenfalls

noch notwendigen Beziehungen (1, 46), (1, 50) nicht erfüllbar. Denn aus diesen folgt die Beziehung (1, 57). Trägt man von dieser wieder wie oben die rechte und die linke Seite (mit R bzw. L bezeichnet) in Abhängigkeit von der Impulsdifferenz $\mathfrak{k}_x - \mathfrak{l}_x$ auf bei festem $\mathfrak{k}_x = \frac{1}{2a}$ (Fig. 1), so erkennt man, daß der Schnittpunkt p_1, in welchem allein die beiden Ausdrücke einander gleich sind, zu einer endlichen Impulsdifferenz $\mathfrak{k}_x - \mathfrak{l}_x$ gehört, da die Kurve L sich der $(\mathfrak{k}_x - \mathfrak{l}_x)$-Achse als Tangente anschmiegt und die Neigung $\frac{h\gamma}{\cos(x\,\mathfrak{p})}$ der Geraden R gegen die $(\mathfrak{k}_x - \mathfrak{l}_x)$-Achse niemals gleich Null werden kann (Kleinstwert für $\cos(x, \mathfrak{p}) = 1$).

Schließlich bliebe noch denkbar, daß auch die Entstehung der gestreuten Welle $\mathfrak{l}$ selbst mit einem Umklapp-Prozeß verbunden wäre, d. h. daß anstatt (1, 46)

$$\mathfrak{k} - \mathfrak{l} + \mathfrak{p} = \mathfrak{m}\frac{1}{a}. \tag{1, 82}$$

Daneben bleibt (1, 81) bestehen, d. h. es greifen entweder die zu (1, 74) angestellten Überlegungen Platz, oder es muß $\mathfrak{p} = 0$ sein. Dann folgt aus (1, 50)

$$[\Delta F'_a]_{\mathfrak{k}_x - \mathfrak{l}_x} = \frac{h\gamma}{\cos(x, \mathfrak{p})}\left(\mathfrak{k}_x - \mathfrak{l}_x - \mathfrak{m}_x\frac{1}{a}\right). \tag{1, 83}$$

In der graphischen Darstellung (Fig. 1, 2) fällt die die rechte Seite darstellende Gerade zusammen entweder mit R' oder R_{II}, welche beide keinen zu $\mathfrak{p} = 0$ gehörigen Schnittpunkt mit der Energiekurve L, L' ergeben können. Damit ist auch die ins Auge gefaßte letzte Möglichkeit ausgeschieden.

Durch das Vorstehende ist gezeigt, daß ein einfacher Stoß einer elastischen Welle keine merkliche Streuung der beim kritischen Punkt befindlichen Leitungselektronen bewirken kann.

Es bleiben nun noch Mehrfachstöße zu untersuchen, d. h. solche, an welchen zwei elastische Wellen beteiligt sind.

Wir betrachten zu dem Zweck[1]) das Elektron zunächst unter der Wirkung einer einzigen stoßenden Welle $\mathfrak{p}$. Der gestörte Zustand ist gegeben durch (1, 29). Auf diesen lassen wir eine zweite elastische Welle $\mathfrak{p}'$ einwirken und untersuchen, ob dadurch Übergänge angeregt werden können. Die Streukoeffizienten $C_{\mathfrak{l}}$ sind aus Gleichung (1, 36) zu entnehmen, in welcher auf der rechten Seite anstatt ψ'_a der Ausdruck $\psi'_a + w_+ e^{2\pi i \nu_{\mathfrak{p}} t} + w_- e^{-2\pi i \nu_{\mathfrak{p}} t}$

[1]) Es wird formal das gleiche Verfahren benutzt, nach welchem Sommerfeld die nicht kohärente Streuung des Lichtes behandelt (Wellenmechanismus, Ergänzungsband, S. 203ff.).

zu setzen ist. Das ergibt die Matrixelemente (abgesehen von einem unwesentlichen Koeffizienten)

$$h(\nu_a \pm \nu_{\mathfrak{p}} + \nu_{\mathfrak{p}'} - \nu_l) C_l = -\int (\mathfrak{d}, \operatorname{grad} U) \bar{A}_l e^{2\pi i (\mathfrak{l} - \mathfrak{l} + \mathfrak{p}')\mathfrak{r}} d\tau. \quad (1,84)$$

. . . . . .

Danach bleiben für einen Übergang die Bedingungen (1, 46), (1, 47), in welchen $\mathfrak{p}$ durch $\mathfrak{p}'$ ersetzt ist, bestehen, aber (1, 50), (1, 51) sind zu ersetzen durch

$$(\nu_a \pm \nu_{\mathfrak{p}}) + \nu_{\mathfrak{p}'} - \nu_l = 0. \quad (1,85)$$

Das bedeutet, daß in Fig. 1 z. B. die Gerade R' etwas parallel nach rechts verschoben wird. Dadurch rückt auch ihr Schnittpunkt p_4 mit dem unteren Zweig der Kurve L, L' ebenfalls nach rechts, und es gibt nun im allgemeinen eine Neigung $\frac{h\gamma}{\cos(\mathfrak{p}, \mathfrak{x})}$ der Geraden R und R', bei welcher p_1 und p_4 zur gleichen Abszisse $h\nu_{\mathfrak{p}'}$ gehören. Damit ist nach den Überlegungen S. 192 der betreffende Elektronenübergang zulässig.

Jedoch ist zu berücksichtigen, daß dafür das gleichzeitige Auftreten der beiden elastischen Wellen $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{p}'$ notwendig ist. Prozesse, bei welchen zwei Schallquanten gleichzeitig absorbiert oder emittiert werden, sind so selten, daß ihre physikalische Wirkung in der von uns angestrebten Näherung vernachlässigt werden kann.

Es stellt sich also heraus, daß bei tiefen Temperaturen die zur Umgebung des kritischen Punktes gehörigen Leitungselektronen den elementaren Streuprozessen, welche nach der Theorie der gewöhnlichen Stromleitung den Ohmschen Widerstand hervorrufen, nicht in merklichem Maße unterliegen[1]). Sie verhalten sich nicht wie freie, sondern ähnlich wie gebundene Elektronen. Sie befinden sich in Zuständen, welche man nach Analogie zu anderen Gebieten der Atomphysik als quasi metastabil bezeichnen könnte[2]).

---

[1]) Dieses Ergebnis steht nicht im Widerspruch zur bisherigen Theorie der Metalle, in welcher eine endliche Wahrscheinlichkeit für die Streuung der Leitungselektronen abgeleitet wird. Denn in dieser werden gerade die zur Umgebung des kritischen Punktes gehörigen Leitungselektronen von der Berücksichtigung ausgeschlossen, und es wird nachgewiesen, daß ihre Vernachlässigung ohne Einfluß ist auf den bei der gewöhnlichen Elektrizitätsleitung studierten Gesamteffekt [vgl. z. B. L. Nordheim, Ann. d. Phys. (5) **9**, 607, 1931, § 2]. — [2]) Neuerdings sind die quasi metastabilen Leitungselektronen auch von L. Brillouin zur Erklärung der Supraleitung herangezogen worden [Journ. de phys. et le Radium (7) **4**, 333, 1933]. Die Bezeichnung „metastabil" ist von ihm eingeführt. Der Verfasser arbeitet aber nicht mit der in „Vorstudien" zugrunde liegenden Energie-Impulskurve LL' (Fig. 1 und 2), wie sie aus der Theorie der Metalle folgt, sondern nimmt stärker gebundene Elektronen an (vgl. z. B. seine Fig. 12, S. 357, a. a. O.).

Diese Elektronen kommen nach „Vorstudien" allein als Träger des elektrischen Stromes im Zustand der Supraleitung in Betracht[1]). Das vorstehende Resultat macht unmittelbar verständlich, daß derselbe nicht durch Streuung an den beweglichen Gitterpunkten „abgebremst" wird. Andererseits ist aber seine Natur aus den Eigenschaften des Leitungselektrons allein nicht zu erklären. Denn in der Nähe des kritischen Punktes ist

$$\frac{\partial F_a}{\partial \mathfrak{k}_x} = 0, \ldots \tag{1, 86}$$

Der Impuls einer beliebigen Wellengruppe

$$m\,\mathfrak{v}_x = \frac{e\,K}{h}\,\frac{\partial F_a}{\partial \mathfrak{k}_x}, \ldots \tag{1, 87}$$

ist daher ebenfalls gleich Null, d. h. die betreffenden Leitungselektronen können keinen Strom transportieren.

Dieselben spielen für die Supraleitung eine besondere Rolle nur dadurch, daß sie in das 2 N-Elektronenproblem eingehen, welches in Wirklichkeit vorliegt. Infolge der Entartung des aus Leitungselektronen und Serienelektronen bestehenden Systems darf das Leitungselektron, dessen Eigenwert in der Nähe des kritischen Punktes liegt, nicht für sich allein betrachtet werden, sondern es muß seine Wechselwirkung mit dem Serienelektron (d. h. das Glied e^2/ϱ_0, wo ϱ_0 der Abstand zwischen Leitungselektron und Serienelektron ist) berücksichtigt werden. Durch diese Problemstellung wird man auf neuartige Wellenfunktionen geführt, mit welchen ein endlicher Strom verbunden ist.

Dieser kommt, wie in „Vorstudien" erstmalig nachgewiesen ist, wesentlich durch Austauschprozesse zustande. Letztere sind zufolge der Ergebnisse dieses § 1 so aufzufassen, daß der säkulare Austausch der Amplituden zwischen zwei stationären Quantenzuständen erfolgt. Es besteht also in dieser Hinsicht kein Unterschied gegenüber den Verhältnissen in einem Punktspektrum[2]). Diese Feststellung ist wichtig, da die Eigenwerte

---

[1]) In „Vorstudien" wird gezeigt, daß das aus einem quasi metastabilen Leitungselektron und einem Serienelektron bestehende System beim Stoß einer elastischen Welle kleine stationäre Schwingungen um den ungestörten Zustand ausführt (§ 7). Daraus wird geschlossen, daß dieses System eine gewisse Stabilität gegenüber den von der Wärmebewegung des Gitters herrührenden Störungen besitzt und durch dieselben nicht zu Quantensprüngen nach anderen Zuständen angeregt wird. Dieser Schluß ist zwar nicht zwingend, wird aber durch diesen § 1 bestätigt, in welchem das von Dirac sogenannte zweite Verfahren der Störungstheorie zur Anwendung kommt (P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik, deutsch von W. Bloch, Leipzig 1930, Kap. IX). — [2]) Vgl. z. B. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **83**, 156, 1927.

des Kristallgitters ein Streckenspektrum erfüllen, auf welches die für ein Punktspektrum gültigen Resultate nicht ohne weiteres übertragen werden dürfen.

§ 2. Das aus Leitungselektron und Serienelektron bestehende System.

In „Vorstudien" wird vor Inangriffnahme des allgemeinen Problems das aus einem Leitungselektron und einem Serienelektron bestehende wellenmechanische System behandelt (§ 4, 5). Die Quantenzustände, in welchen sich dasselbe befinden kann, werden berechnet. Die betreffenden Eigenfunktionen Π_α, Π_β des Zweielektronenproblems gehören zu Eigenwerten M_α M_β, welche in der Umgebung des kritischen Punktes des Spektrums liegen. Sie vollziehen einen sehr langsamen Austausch ihrer Amplituden. Wenn das Gitter durch die elastischen Wellen der Wärmebewegung deformiert wird, so tritt in der Wellengleichung des Problems ein Störungsglied auf. Diese Störung bewirkt, daß der Austausch der Amplituden schneller verläuft, im übrigen ändert sich jedoch nichts an dem Bau der Eigenfunktionen (solange die Temperatur unterhalb des Sprungpunktes bleibt, bei welchem ein Resonanzphänomen eintritt). Die in den Zuständen Π_α, Π_β befindlichen Elektronen werden auch unter Berücksichtigung ihrer Wechselwirkung nicht an den beweglichen Gitterpunkten zerstreut[1]). Unabhängig davon werden natürlich die übrigen Leitungselektronen, deren Eigenwerte nicht zur Umgebung eines kritischen Punktes gehören, durch die Stöße der elastischen Wellen in der bekannten Weise gestreut. Da wir, ebenso wie in „Vorstudien", annehmen, daß kein äußeres Feld an das betrachtete Metallstück angelegt ist, so führen letztere die thermische Bewegung des entarteten Elektronengases aus und transportieren keinen makroskopischen Strom[2]). Die Lösungen Π_α, Π_β des Zweielektronenproblems sind dadurch ausgezeichnet, daß sie einen Elektrizitätstransport vermitteln, wogegen nach § 1 das quasi metastabile Leitungselektron, für sich allein betrachtet, keinen Strom führen kann.

Diese Verhältnisse sind in „Vorstudien" diskutiert. Dabei wurde die Breite der verbotenen Gebiete des Spektrums als vernachlässigbar klein

---

[1]) Siehe auch S. 199, Anm. 1. Der Austausch der Amplituden ist verbunden mit einem Austausch der Energie. Die beteiligten Elektronen geben Energie nicht an das Gitter, sondern nur jeweils aneinander ab. — [2]) Die mit Elektronen besetzten Plätze gehören bei metallischen Leitern zu Energiewerten, welche alle kleiner sind als die Terme in der Umgebung des kritischen Punktes (vgl. z. B. R. Peierls, a. a. O.; weitere Literatur siehe dort). Wir nehmen daher an, daß durch ein erstmalig angelegtes und dann wieder abgeschaltetes Feld einige Elektronen auf Energieniveaus gehoben worden sind, welche in die Umgebung des kritischen Punktes fallen. Sie kommen dann für die Zustände Π_α, Π_β in Betracht.

angenommen, also die beiden Eigenwerte (1, 07) für den Parameterwert $\varepsilon = 0$ als fast zusammenfallend betrachtet. Diese Annahme ist erlaubt, wenn die potentielle Energie $U(xyz)$ unendlich klein ist, wie in der Theorie der Metalle gewöhnlich angenommen wird.

In Wirklichkeit ist die potentielle Energie nicht unendlich klein, und die Eigenwertaufspaltung

$$[2\eta]_{\varepsilon=0} = [F'_\beta - F'_\alpha]_{\varepsilon=0} = 2v_n = 2V_{tt'} \qquad (2,01)$$

ist unter Umständen von endlicher Größenordnung. Nun sind für die wellenmechanische Erklärung der Supraleitung maßgebend $2N$ Elektronen (N = Zahl der Gitterpunkte im Grundgebiet). Der Eigenwert dieses $2N$-Elektronensystems[1]) ist aber immer noch sehr groß gegenüber der Eigenwertaufspaltung. Die l. c. vorgenommene Vernachlässigung ist daher auch dann noch erlaubt, wenn die potentielle Energie $U(xyz)$ nicht unendlich klein ist.

Um aber auch bei der Betrachtung von nur zwei Elektronen grundsätzlich richtig zu verfahren, berücksichtigen wir im folgenden die endliche Breite des verbotenen Gebietes. Dadurch wird es auch auf einfache Weise möglich, alle zum kritischen Punkte benachbarten Eigenwerte in dem zur Lösung des Zweielektronenproblems angewendeten Störungsverfahren mit heranzuziehen. Dies ist nötig, da die Eigenwerte einem Streckenspektrum angehören, von welchem nicht einer für sich allein dem Störungsverfahren unterworfen werden darf.

Die Resultate der „Vorstudien", insbesondere § 4, werden durch das strenge Verfahren bestätigt. Außerdem wird der physikalische Sinn der Bedingungen aufgeklärt, unter welchen die Quantenzustände Π_α, Π_β allein möglich sind, und welche a. a. O. noch teilweise formalen Charakter hatten.

In § 2 der „Vorstudien" lautet die Wellengleichung des Serienelektrons

$$\Delta_\xi \varphi' - \frac{8\pi^2 m}{h^2}(U(\xi) - E')\varphi' = 0. \qquad (2,02)$$

Ihre Lösungen sind den Bedingungen der Kugelsymmetrie in bezug auf den Atomkern und des Endlichbleibens in großer Entfernung vom Atomkern unterworfen. E', φ' seien Eigenwert und Eigenfunktion des Grundzustandes. Die Wellengleichung des freien Elektrons ist

$$\Delta_\xi \varphi - \frac{8\pi^2 m}{h^2}(P - E)\varphi = 0. \qquad (2,03)$$

Werden ihre Lösungen ebenfalls den oben formulierten Grenzbedingungen unterworfen, so seien E_α, E_β zwei Eigenwerte, welche später festgelegt werden, und φ_α, φ_β die zugehörigen Eigenfunktionen.

[1]) Vgl. „Vorstudien" § 5 und 6.

Die Wellengleichung des Leitungselektrons ist im kräftefreien Fall durch (1,01) und, wenn die Gitterpunkte besetzt sind, durch (1,06) gegeben. Auf der Oberfläche des Grundgebietes gelten die Cyclizitätsbedingungen. Zu beiden Wellengleichungen gehören Streckenspektren. F'_α, F'_β sind nach § 1 zwei Eigenwerte von (1,06) in der Nähe des kritischen Punktes, welche zum gleichen Parameterwert ε gehören. F ist der Eigenwert des kräftefreien Leitungselektrons.

Es wird später gezeigt werden, daß zu jedem Wert des Parameters ε Eigenwerte existieren, welche die Bedingungen einhalten[1]):

$$\left.\begin{aligned} E' + F &= E_\alpha + F'_\alpha, \\ E' + F &= E_\beta + F'_\beta. \end{aligned}\right\} \tag{2,04}$$

Von diesen ausgehend ist es möglich, in der Umgebung des kritischen Punktes das Zweielektronenproblem durch ein Approximationsverfahren zu lösen. Die Wellengleichung des Zweielektronenproblems lautet:

$$(\Delta_\xi + \Delta_x)\,\Pi - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi) + U(x) - \frac{e^2}{\varrho_0} - M\right]\Pi = 0, \tag{2,05}$$

worin ϱ_0 den Abstand zwischen Serienelektron und Leitungselektron

$$\varrho_0 = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2} \tag{2,06}$$

und das Glied $-e^2/\varrho_0$ die Wechselwirkung zwischen denselben bedeutet[2]). Wegen (2, 04) sind passende Ausgangslösungen zur Gewinnung der Eigenfunktionen die Linearkombinationen

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= a\,\varphi_\alpha\,\psi'_\alpha + b\,\varphi'\,\psi, \\ \beta &= c\,\varphi_\beta\,\psi'_\beta + d\,\varphi'\,\psi, \end{aligned}\right\} \tag{2,07}$$

worin die Koeffizienten a, b, c, d von dem Parameter ε abhängen und so gewählt sind, daß α, β normiert und aufeinander orthogonal sind, also

$$\int \alpha^2\,\mathrm{d}\tau(\xi)\,\mathrm{d}\tau(x) = 1,\quad \int \beta^2\,\mathrm{d}\tau(\xi)\,\mathrm{d}\tau(x) = 1,\quad \int \alpha\beta\,\mathrm{d}\tau(\xi)\,\mathrm{d}\tau(x) = 0, \tag{2,08}$$

ferner daß

$$\int \frac{1}{\varrho_0}\,\alpha\beta\,\mathrm{d}\tau(\xi)\,\mathrm{d}\tau(x) = 0. \tag{2,09}$$

α, β betrachten wir als Näherungen nullter Ordnung. Sie sind nach dem vorigen für jeden Eigenwert des Streckenspektrums in der Umgebung

[1]) Daß dies möglich ist, ist begründet in der Entartung des aus Leitungselektron und Serienelektron bestehenden wellenmechanischen Systems, wie in „Vorstudien" ausführlich nachgewiesen ist. Gruppentheoretische Gesichtspunkte, wie sie dort benutzt sind, sollen in dieser Mitteilung nicht explicite berücksichtigt werden, da es sich in ihr nur um die kritische Grundlegung und Anknüpfung an die bekannte Theorie der Metalle handelt. — [2]) e bedeutet die Ladung des Elektrons. Eine Verwechslung mit der Basis der natürlichen Logarithmen, für welche der Buchstabe e ebenfalls benutzt wird, ist wohl nicht zu befürchten.

des kritischen Punktes definiert. Von ihnen ausgehend machen wir für die zum Parameterwert ε gehörigen Eigenfunktionen der Wellengleichung (2, 05) den Ansatz

$$\Pi_\alpha = \alpha + u_\alpha, \quad \Pi_\beta = \beta + u_\beta \tag{2, 10}$$

und bezeichnen die zugehörigen Eigenwerte mit

$$M_\alpha, \; M_\beta. \tag{2, 11}$$

Setzt man Π_α in (2, 05) ein und führt die Abkürzung ein

$$D(u) \equiv (\Delta_\xi + \Delta_x) u - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi) + U(x) + 2P - \frac{e^2}{\varrho_0} - M\right] u, \tag{2, 12}$$

so folgt

$$D(u_\alpha) + (\Delta_\xi + \Delta_x)\alpha - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi) + U(x) + 2P - \frac{e^2}{\varrho_0} - M_\alpha\right]\alpha = 0. \tag{2, 13}$$

Ebenso folgt durch Einsetzen von Π_β in (2, 05)

$$D(u_\beta) + (\Delta_\xi + \Delta_x)\beta - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi) + U(x) + 2P - \frac{e^2}{\varrho_0} - M_\beta\right]\beta = 0. \tag{2, 14}$$

Aus den Gleichungen (2, 02), (2, 03), sowie (1, 01), (1, 06) folgern wir

$$\left.\begin{aligned} \Delta_\xi \varphi' \psi &= \frac{8\pi^2 m}{h^2}(U(\xi) - E')\varphi' \psi, \\ \Delta_\xi \varphi_\alpha \psi'_\alpha &= \frac{8\pi^2 m}{h^2}(P - E_\alpha)\varphi_\alpha \psi'_\alpha, \\ \Delta_x \varphi' \psi &= \frac{8\pi^2 m}{h^2}(P - F)\varphi' \psi, \\ \Delta_x \varphi_\alpha \psi'_\alpha &= \frac{8\pi^2 m}{h^2}(U(x) - F'_\alpha)\varphi_\alpha \psi'_\alpha. \end{aligned}\right\} \tag{2, 15}$$

Summation dieser vier Gleichungen ergibt unter Berücksichtigung von (2, 04)

$$(\Delta_\xi + \Delta_x)\alpha = -\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_\alpha + F'_\alpha)\alpha + \frac{8\pi^2 m}{h^2} a\,(P + U(x))\varphi_\alpha \psi'_\alpha + \frac{8\pi^2 m}{h^2} b\,(U(\xi) + P)\varphi' \psi. \tag{2, 16}$$

Analog erhält man

$$(\Delta_\xi + \Delta_x)\beta = -\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_\beta + F'_\beta)\beta + \frac{8\pi^2 m}{h^2} c\,(P + U(x))\varphi_\beta \psi'_\beta + \frac{8\pi^2 m}{h^2} d\,(U(\xi) + P)\varphi' \psi. \tag{2, 17}$$

Ersetzt man in (2, 13) und (2,14) jeweils das zweite Glied durch (2, 16) bzw. (2, 17), und führt man ferner die Abkürzungen ein

$$J_\alpha \equiv \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E_\alpha + F'_\alpha - M_\alpha - \frac{e^2}{\varrho_0} + P\right)\alpha + \frac{8\pi^2 m}{h^2} a\,U(\xi)\varphi_\alpha \psi'_\alpha + \frac{8\pi^2 m}{h^2} b\,U(x)\varphi' \psi, \tag{2, 18}$$

$$J_\beta \equiv \frac{8\pi^2 m}{h^2}\Big(E' + F - M_\beta - \frac{e^2}{\varrho_0} + P\Big)\beta + \frac{8\pi^2 m}{h^2} c\, U(\xi)\, \varphi_\beta \psi'_\beta + \frac{8\pi^2 m}{h^2} d\, U(x)\, \varphi' \psi, \quad (2,19)$$

so wird

$$D(u_\alpha) = J_\alpha. \quad (2,20)$$

$$D(u_\beta) = J_\beta. \quad (2,21)$$

Damit diese Gleichungen nach u_α, u_β auflösbar seien, müssen ihre Inhomogenitäten zu den Eigenfunktionen Π_α, Π_β der betreffenden homogenen Gleichungen orthogonal sein, also

$$\int J_\alpha \cdot \pi_\alpha \, d\tau(\xi)\, d\tau(x) = 0, \quad \int J_\beta \cdot \pi_\beta \, d\tau(\xi)\, d\tau(x) = 0. \quad (2,22)$$

$$\int J_\alpha \cdot \pi_\beta \, d\tau(\xi)\, d\tau(x) = 0, \quad \int J_\beta \cdot \pi_\alpha \, d\tau(\xi)\, d\tau(x) = 0. \quad (2,23)$$

Wir fassen zunächst die Bedingungen (2, 23) ins Auge[1]), welche sich unter Berücksichtigung von (2, 08), (2, 09) schreiben:

$$0 = ac\int U(\xi)\,\varphi_\alpha\varphi_\beta\, d\tau(\xi)\int \psi'_\alpha\psi'_\beta\, d\tau(x) + bd\int U(x)\,\psi^2\, d\tau(x)\int \varphi'^2\, d\tau(\xi) + ad\int U(\xi)\,\varphi_\alpha\psi'_\alpha\varphi'\psi\, d\tau(\xi)\, d\tau(x) + bc\int U(x)\,\varphi_\beta\psi'_\beta\varphi'\psi\, d\tau(\xi)\, d\tau(x). \quad (2,24)$$

$$0 = ac\int U(\xi)\,\varphi_\alpha\varphi_\beta\, d\tau(\xi)\int \psi'_\alpha\psi'_\beta\, d\tau(x) + bd\int U(x)\,\psi^2\, d\tau(x)\int \varphi'^2\, d\tau(\xi) + ad\int U(x)\,\varphi_\alpha\psi'_\alpha\varphi'\psi\, d\tau(\xi)\, d\tau(x) + bc\int U(\xi)\,\varphi_\beta\psi'_\beta\varphi'\psi\, d\tau(\xi)\, d\tau(x). \quad (2,25)$$

Durch Addition und Subtraktion erhält man hieraus

$$0 = ac\int U(\xi)\,\varphi_\alpha\varphi_\beta\, d\tau(\xi)\int \psi'_\alpha\psi'_\beta\, d\tau(x) + bd\int U(x)\,\psi^2\, d\tau(x)\int \varphi'^2\, d\tau(\xi) + \tfrac{1}{2}\int U(x)\,[bc\,\varphi_\beta\psi'_\beta\varphi'\psi + ad\,\varphi_\alpha\psi'_\alpha\varphi'\psi]\, d\tau(\xi)\, d\tau(x) + \tfrac{1}{2}\int U(\xi)\,[bc\,\varphi_\beta\psi'_\beta\varphi'\psi + ad\,\varphi_\alpha\psi'_\alpha\varphi'\psi]\, d\tau(\xi)\, d\tau(x) \quad (2,26)$$

$$0 = ad\int U(\xi)\,\varphi_\alpha\varphi'\, d\tau(\xi)\int \psi'_\alpha\psi\, d\tau(x) - bc\int U(\xi)\,\varphi_\beta\varphi'\, d\tau(\xi)\int \psi'_\beta\psi\, d\tau(x) + bc\int U(x)\,\psi'_\beta\psi\, d\tau(x)\int \varphi_\beta\varphi'\, d\tau(\xi) - ad\int U(x)\,\psi'_\alpha\psi\, d\tau(x)\int \varphi_\alpha\varphi'\, d\tau(\xi). \quad (2,27)$$

In (2, 27) ist nach (1, 11), (1, 12), (1, 13)

$$\int \psi'_\alpha\psi\, d\tau(x) = \int \psi'_\beta\psi\, d\tau(x) = 0, \quad (2,28)$$

[1]) Dabei werden die Integrale, welche u_α, u_β enthalten, vernachlässigt, u_α, u_β selbst werden nicht als unendlich klein vorausgesetzt, wohl aber zeigt ein vom vorigen unabhängiges Approximationsverfahren, welches ähnlich verläuft wie in „Vorstudien", S. 523ff., daß sie nur in der Nähe der Atomkerne endliche Werte annehmen können und in größeren Abständen verschwinden. Daraus folgt auch im allgemeinen das Verschwinden der fraglichen Integrale. Wenn in Ausnahmefällen dies nicht zutrifft, sind dieselben in nachfolgenden Betrachtungen mitzuführen, welche dadurch nicht grundsätzlich geändert werden.

also sind auch notwendig φ_α, φ_β so zu wählen, daß

$$\int \varphi_\alpha \varphi' \, \mathrm{d}\tau(\xi) = \int \varphi_\beta \varphi' \, \mathrm{d}\tau(\xi) = 0. \tag{2,29}$$

Dies ist möglich, denn die Wellenfunktionen φ_α, φ_β, φ' haben die Gestalt[1])

$$\left.\begin{matrix}\varphi_\alpha \\ \varphi_\beta\end{matrix}\right\} = \frac{C}{\sqrt{\varkappa r}} \cdot J_{n+1/2}(\varkappa r) \cdot P_n^{m'}(\cos\vartheta) \cdot e^{i m' \omega} \tag{2,30}$$

$$\varphi' = R(r) \cdot P_l^m(\cos\vartheta) \cdot e^{i m \omega}. \tag{2,31}$$

Es sind r, ϑ, ω Polarkoordinaten; P_n^m Kugelfunktionen; $J_{n+1/2}(\varkappa r)$ Besselsche Funktionen; $R(r)$ ist in der Theorie des Kepler-Problems durch Laguerresche Polynome ausgedrückt. Die zu den Eigenfunktionen φ_α, φ_β gehörigen Eigenwerte E_α, E_β der Wellengleichung (2, 03) können durch $\varkappa$ ausgedrückt werden in der Form $P + \frac{h^2}{8\pi^2 m}\varkappa^2$. Die Quantenzahl m' kann stets so gewählt werden, daß

$$\int e^{i(m+m')\omega} \, \mathrm{d}\omega = 0. \tag{2,32}$$

Da in (2, 30), (2, 31) die Variablen separiert sind, so ist damit (2, 29) erfüllt. Wegen (2, 28), (2, 29) sind nun auch in (2, 26) die beiden letzten Integrale gleich Null, folglich ist noch zu verlangen

$$0 = a\,c \int U(\xi)\, \varphi_\alpha \varphi_\beta \, \mathrm{d}\tau(\xi) \int \psi'_\alpha \psi'_\beta \, \mathrm{d}\tau(x) + b\,d \int U(x)\, \psi^2 \, \mathrm{d}\tau(x). \tag{2,33}$$

Hierin erweist sich das zweite Integral gleich Null[2]) mit Hilfe von (1, 13) und der Fourier-Darstellung (1, 05) von $U(xyz)$:

$$\int U(x)\psi^2 \, \mathrm{d}\tau(x) = \sum_{(\mathfrak{g})} \frac{-i}{2K^2} v_\mathfrak{g} \cdot \int e^{\frac{2\pi i}{a}(\mathfrak{g}\tau)} e^{4\pi i(\mathfrak{k}\tau)} \, \mathrm{d}\tau(x) + \cdots = 0, \tag{2,34}$$

da jeder Summand gleich Null ist. Nunmehr sind, um (2, 33) zu erfüllen, notwendigerweise auch φ_α, φ_β so zu wählen, daß

$$\int U(\xi)\, \varphi_\alpha \varphi_\beta \, \mathrm{d}\tau(\xi) = 0. \tag{2,35}$$

Daß dies stets möglich ist, geht aus dem Verlauf des Potentials $U(\xi)$ hervor. In Abständen von den Gitterpunkten, welche größer sind als[3]) Q, verschwindet $U(\xi)$. Bei genügend großem n sind umgekehrt φ_α, φ_β in Abständen $\gg Q$ endlich und verschwinden in Abständen $< Q$. Dies folgt aus (2, 30) unter Beachtung der bekannten Potenzreihendarstellung für die

---

[1]) A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, § 2 und 7. In „Vorstudien", S. 507 ist gesagt, daß in großen Abständen vom Atomkern $\varphi \sim \varphi'$. Dies ist unrichtig; dagegen ist $\varphi \sim \varphi''$, wo φ'' zu positiven Eigenwerten gehört, entsprechend den klassischen Hyperbelbahnen. — [2]) Vgl. L. Brillouin, a. a. O., S. 283. — [3]) Vgl. S. 505 der „Vorstudien".

Besselschen Funktionen. Sie machen daher das Integral (2, 35) zu Null. Es gibt also unendlich viele Eigenfunktionen φ_α, φ_β, welche (2, 35) befriedigen.

Es bleiben nun noch die Bedingungen (2, 04) zu berücksichtigen. Dieselben können geschrieben werden

$$E' - E_\alpha = \eta, \quad E' - E_\beta = -\eta, \tag{2, 36}$$

wo

$$\eta = F'_\beta - F = -(F'_\alpha - F). \tag{2, 37}$$

Da die Eigenwerte E_α, E_β nach dem vorigen alle reellen positiven Werte jeweils von einer unteren Grenze c_α bzw. c_β bis Unendlich annehmen können, so können sie gesetzt werden

$$E_\alpha = c_\alpha + j_\alpha, \quad E_\beta = c_\beta + j_\beta, \tag{2, 38}$$

wobei jetzt j_α, j_β positive reelle Zahlen zwischen 0 und ∞ sind. (2, 36) lauten nun

$$E' - \eta = c_\alpha + j_\alpha, \quad E' + \eta = c_\beta + j_\beta. \tag{2, 39}$$

Diese Gleichungen können durch j_α, j_β stets erfüllt werden, wenn nur

$$E' - \eta \geqq c_\alpha \tag{2, 40}$$

[vorausgesetzt, daß $c_\alpha \geqq c_\beta$, andernfalls müßte in (2, 40) c_β stehen]. Nach (2, 01) ist dies möglich, wenn

$$E' - V_{tt'} \geqq c_\alpha. \tag{2, 41}$$

(2, 04) reduzieren sich also auf eine einfache Bedingung der Größenfolge für Gitterpotential und Eigenwert des Atomions im Grundzustand. Da das Atom sich im Gitterverband befindet, so ist letzterer natürlich nicht identisch mit dem Eigenwert des isolierten, freien Atomions. Bezeichnet man diesen mit E'', so kann man in roher Annäherung setzen

$$E' = E'' + E^{(0)}, \tag{2, 42}$$

wo die Energie $E^{(0)}$ zum Teil von dem Potential herrührt, welches durch die Anwesenheit der anderen Gitterionen erzeugt wird. E'' ist bei wasserstoffähnlichen Atomen negativ. Obige Forderung (2, 41) läuft also darauf hinaus, daß das Serienelektron des Atomions genügend locker gebunden sein soll. Unter dieser Voraussetzung sind alle Bedingungen für die Existenz der Eigenfunktionen Π_α, Π_β automatisch erfüllt.

Die Bedingungen (2, 22) enthalten die Eigenwerte M_α, M_β, welche sich daraus berechnen lassen. Die erste Bedingung schreibt sich

$$0 = (E_\alpha + F'_\alpha - M_\alpha) + \int \left(-\frac{e^2}{\varrho_0} + P\right) \alpha^2 \, \mathrm{d}\tau(\xi) \, \mathrm{d}\tau(x)$$
$$+ a \int U(\xi) \, \varphi_\alpha \, \psi'_\alpha \, \alpha \, \mathrm{d}\tau(\xi) \, \mathrm{d}\tau(x) + b \int U(x) \, \varphi' \, \psi \, \alpha \, \mathrm{d}\tau(\xi) \, \mathrm{d}\tau(x). \tag{2, 43}$$

Sie ergibt mit Hilfe von (2, 28), (2, 29), (2, 34)

$$M_\alpha = E' + F + P - e^2 \int \frac{1}{\varrho_0}\, \alpha^2\, \mathrm{d}\tau(\xi)\, \mathrm{d}\tau(x). \tag{2,44}$$

Analog berechnet sich

$$M_\beta = E' + F + P - e^2 \int \frac{1}{\varrho_0}\, \beta^2\, \mathrm{d}\tau(\xi)\, \mathrm{d}\tau(x). \tag{2,45}$$

Die in diesen Ausdrücken vorkommenden Integrale sind wegen der in ψ'_α, ψ'_β gemäß (1, 09), (1, 10), (1, 11), (1, 12) enthaltenen Koeffizienten B_α, B'_α, B_β, B'_β in ähnlicher Weise von dem Parameter ε abhängig wie die Energiestörung η des Leitungselektrons nach (1, 07). Denn es ist[1])

$$\frac{B'_\alpha}{B_\alpha} = \frac{-1}{V_{tt'}}\left[\frac{h^2\varepsilon}{4m} - \sqrt{V_{tt'}^2 + \frac{h^4\varepsilon^2}{16m^2}}\right], \tag{2,46}$$

$$\frac{B'_\beta}{B_\beta} = \frac{-1}{V_{tt'}}\left[\frac{h^2\varepsilon}{4m} + \sqrt{V_{tt'}^2 + \frac{h^4\varepsilon^2}{16m^2}}\right]. \tag{2,47}$$

Die Energie des Zweielektronensystems wird daher in Abhängigkeit vom Impuls des Leitungselektrons ähnliche Diskontinuitäten aufweisen, wie sie in Fig. 1 und 2 für das Leitungselektron allein dargestellt sind.

Zur anschaulichen Deutung dieses Ergebnisses kann man das Leitungselektron und das Serienelektron zunächst formal, ohne Berücksichtigung ihrer Wechselwirkung, zu einem System zusammenfassen, dessen Energie-Impulskurve in der Form mit der in Fig. 1 dargestellten übereinstimmt und nur zu größeren Energien parallel verschoben ist. Infolge der Wechselwirkung erfährt dann diese Kurve eine Änderung gemäß (2, 44), (2, 45) und zwar so, daß die für den kritischen Punkt charakteristische Aufspaltung etwas vergrößert wird.

Anhang. Bemerkung zur numerischen Abschätzung der Sprungpunktstemperatur.

Die Erscheinung des Sprungpunktes folgt zwangsläufig und ohne Zusatzhypothese aus der Theorie[2]).

Unter gewissen Vernachlässigungen, welche weniger die wesentlichen Grundlagen der Theorie als die vereinfachte Berechnung der benötigten Konstanten betreffen, erhält man a. a. O., § 9, eine einfache Formel (165) für die Sprungtemperatur, die wir etwas umgeformt schreiben:

$$T_s = 0{,}476\, k\, h^{-1/2}\, m_0^{1/4}\, \Theta^{7/4}\, R^{-1/4}\, N^{-1/4} \Big[\int_0^a \Big(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\Big)\big[\psi_c'^2 - \psi_s^2\big]\, \mathrm{d}\tau(x)\Big]^{-1/2}, \tag{2,48}$$

[1]) L. Brillouin, a. a. O., S. 285. — [2]) A. a. O., § 7 und 9.

wobei

h = Plancksche Konstante, N = Avogadrosche Zahl,
k = Boltzmannsche Konstante, a = Gitterkonstante,
R = Gaskonstante, ψ_c', ψ_s gehören zum Primär-
m_0 = Atommasse, strahl $\mathfrak{k}_{000}$ (vgl. S. 185, Anm. 1).
Θ = Debyesche Temperatur,

Das Integral wird a. a. O. gesetzt:

$$[\psi_c'^2 - \psi_s^2]_{x=x_0} \cdot \int_0^a \left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\right) \mathrm{d}\tau(x).$$

Numerische Abschätzung ergibt für $[\psi_c'^2 - \psi_s^2]_{x=x_0}$ etwa 0,1. Damit folgt für die Sprungtemperatur des Bleies $T_s \sim 1{,}4^0$ (abs.), wie a. a. O., S. 545, angegeben.

A. a. O., S. 544, ist irrtümlich [1]) $[\psi_c'^2 - \psi_s^2]_{x=x_0} = 1$ angenommen. Damit würde für Blei $T_s \sim 0{,}4^0$ (abs.) folgen, welcher Wert sicher zu klein ist, da

$$|\psi_c'^2 - \psi_s^2| \leqq 1.$$

Eine geringe Korrektur ist noch anzubringen dafür, daß in „Vorstudien" für die Gitterkonstante fälschlich der Wert $5{,}6 \cdot 10^{-8}$ angegeben ist. Der Abstand der Würfelebenen im Gitter des Bleies ist $a = 4{,}9 \cdot 10^{-8}$. Der oben erhaltene Zahlenwert für die Sprungtemperatur bleibt bestehen, da in den Rechnungen das richtige a eingesetzt ist.

Nachtrag bei der Korrektur. Nach Fertigstellung vorstehender Arbeit erscheint Band XXIV, Teil 2, 2. Auflage des „Handbuches der Physik" (Herausgeber H. Geiger u. K. Scheel [2]) mit einem Artikel von A. Sommerfeld und H. Bethe über die „Elektronentheorie der Metalle". In diesem erhebt Herr Bethe drei Einwände gegen meine Theorie. Da dies an einem Ort geschieht, an welchem eine Stellungnahme meinerseits unmöglich ist, ist es nötig, hier auf den sachlichen Inhalt derselben kurz einzugehen.

1. Nach S. 413, Anm. 2, a. a. O. hätte ich die Vorstellung vertreten, daß die freien Elektronen nur dem Coulombschen Potential der Metallionen und nicht dem sehr viel stärkeren Potential, das sich beim Eindringen in die Atomrümpfe geltend macht, unterliegen. Demgegenüber verweise ich auf „Vorstudien", S. 505, Zeile 2 von unten und folgende, wo ich das Nicht-Coulombsche Zusatzfeld V_2 eingeführt habe, welches genau dieses Potential darstellt. Dasselbe wird neben dem Coulombschen Feld als Bestandteil des allgemeinen Gitterpotentials U dauernd mitgeführt.

[1]) Ich verdanke Herrn K. Clusius den Hinweis auf diesen Irrtum. — [2]) Berlin, Julius Springer, 1933.

2. S. 558, a. a. O. wird gesagt, ich mache einen Unterschied zwischen den an ein einzelnes Atom gebundenen Valenzelektronen und den freien Elektronen. Nach der Wellenmechanik ist es aber unmöglich, ein Elektron in einer Potentialmulde, d. h. bei einem bestimmten Atom, festzuhalten. Darauf ist zu erwidern, daß ich die beanstandete Unterscheidung niemals vorgenommen habe. Die als Serienelektron und Leitungselektron bezeichneten Eigenfunktionen sind längst in der Literatur eingeführt und oben S. 183, Anm. 4 nochmals erklärt. Sie werden lediglich als Näherungen nullter Ordnung benutzt. Durch den Übergang zur ersten Näherung (§ 4 und 5) wird automatisch der Tatsache Rechnung getragen, daß man nicht grundsätzlich zwischen freien und gebundenen Elektronen unterscheiden kann und insbesondere ein gebundenes Elektron sich auch dann von Atom zu Atom bewegen kann, wenn seine Energie niedriger ist als die Potentialschwelle. Z. B. ergibt das Näherungsverfahren in § 5 die Lösung χ des $(N+1)$-Elektronenproblems als ein lineares Aggregat von Produkten der Eigenfunktionen des Einelektronenproblems. Dazu treten noch Korrektionsglieder. Die Eigenwertstörungen, welche von der endlichen Ausdehnung der Ladungswolken der Elektronen herrühren, sind S. 525/526 berechnet. Sie ergeben die „Übergangsfrequenzen", d. h. die reziproken Zeiten, welche ein zunächst bei einem Atom befindliches Elektron braucht, um über mehrere Atome zu „zerfließen", wenn alles übrige konstant gehalten wird.

3. Nach S. 558, a. a. O. fänden sich bei mir Behauptungen, wie die, daß die Leitfähigkeit durch die Möglichkeit der Einfangung und Wiederfreigabe von Elektronen erhöht werde. Dieser Einwand ist nur eine ungenaue (von Erhöhung der Leitfähigkeit ist bei mir nirgends die Rede) Wiederholung dessen, was zu beweisen war, ohne Gegenargumente. In Wirklichkeit ist „Einfangen" und „Wiederfreigabe" eine bildliche Interpretation gewisser Stadien der von mir im Metallgitter aufgefundenen Austauschprozesse. Es ist natürlich eine mißverständliche Auffassung, wenn dieselben in klassischem Sinne gedeutet werden (was auch bei sorgfältiger Lektüre des Textes ganz unmöglich ist). Sie sind rein wellenmechanischer Natur und haben die oben S. 200, Anm. 1 kurz wiederholten, für den Effekt der Supraleitung wesentlichen Eigenschaften.

Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silikaten.

Von **Cl. Schaefer, F. Matossi** und **K. Wirtz** in Breslau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. März 1934.)

§ 1. Allgemeines. § 2. Die Kristallstruktur der Silikate. § 3. Versuchsanordnung. § 4. Zusammenstellung der eigenen und fremder Ergebnisse. § 5. Die Reflexionsspektren der Silikate. § 6. Die Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4. § 7. Gesichtspunkte für die weitere Untersuchung. § 8. Zusammenfassung.

A. Einleitung und Problemstellung.

§ 1. Allgemeines. Bei den Eigenschwingungen eines Kristallgitters unterscheidet man bekanntlich zwei Gruppen: die im kurzwelligen Ultrarot (d. h. unterhalb 20 μ) liegenden „inneren Schwingungen" von Atomgruppen (z. B. CO_3-, SO_4-Gruppe) und die im langwelligen Ultrarot liegenden „äußeren Schwingungen", die Bestandteile verschiedener Atomgruppen gegeneinander ausführen.

Die inneren Schwingungen genießen das besondere Interesse der Ultrarotforschung, da sie meist von übersichtlich gebauten Atomgruppen herrühren, bei denen man hoffen kann, Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und Spektrum zu finden. So gelang es bei den Karbonaten[1]), die vier charakteristischen Eigenschwingungen der CO_3-Gruppe zu bestimmen und das gesamte kurzwellige Ultrarotspektrum auf diese vier Frequenzen zurückzuführen. Auch Untersuchungen an Substanzen mit Atomgruppen vom Typus XY_4[z. B. $(SO_4)^{-2}$, $SiCl_4$, CCl_4 usw.] waren von Erfolg gekrönt[2]). Unter der Annahme, daß die Y-Atome die Ecken eines regelmäßigen Tetraeders bilden, in dessen Schwerpunkt sich das X-Atom befindet, ließen sich die experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Überlegungen in Einklang bringen[2]). Nach Brester[3]) hat ein solches XY_4-Tetraeder zwei dreifach entartete aktive Eigenschwingungen, eine doppelte inaktive und eine einfache inaktive Eigenschwingung. Nach einer von Dennison für das Methan unter der Annahme von Zentralkräften aufgestellten und von Schaefer verallgemeinerten Formel[4]) gelingt es, die Lage dieser vier Frequenzen in Abhängigkeit von den Molekülkonstanten zu berechnen.

---

[1]) Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916; Cl. Schaefer, C. Bormuth u. F. Matossi, ZS. f. Phys. **39**, 648, 1926. — [2]) Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. Berlin 1930. S. 351ff.; B. Trumpy, ZS. f. Phys. **66**, 790, 1930. — [3]) C. J. Brester, Dissertation Utrecht. 1924. — [4]) D. M. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925; Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930.

Immerhin sind beim XY_4-Tetraeder die Verhältnisse für die Ultrarotforschung nicht mehr so günstig wie bei der XY_3-Gruppe, bei der nur eine inaktive Eigenschwingung vorkommt; denn inaktive Eigenschwingungen findet man bekanntlich im Ultrarot nur auf indirektem Wege.

§ 2. Die Kristallstruktur der Silikate. Besondere Schwierigkeiten bietet die Deutung der komplizierten ultraroten Spektren der Silikate und des Quarzes. Ein Versuch von Schaefer und Schubert[1]), bei den Metasilikaten, für die man früher die Existenz einer SiO_3-Gruppe annehmen zu sollen glaubte, in Analogie zu den Karbonaten die Eigenschwingungen dieser SiO_3-Gruppe zu finden, konnte damals keinen Erfolg haben. Während man sich bei den Silikaten nicht von vornherein darüber klar war, daß der Molekülbau sehr kompliziert ist, nahm man dies beim Quarz schon lange an, und wußte, daß man deshalb sein ultrarotes Spektrum nicht mit einer SiO_2-Gruppe in Verbindung bringen dürfe.

Eine neuere Arbeit von Weiler[2]), die die Eigenfrequenzen des Quarzes auf dem Umweg über das Raman-Spektrum von Kieselsäureestern zu erhalten sucht, wird in § 6 ausführlich besprochen werden.

Ausgedehnte Untersuchungen von mineralogischer Seite[3]) mittels der Röntgenanalyse ließen die Gründe für die Sonderstellung der Siliciumverbindungen unter den Mineralien hervortreten.

So zeigte sich, daß die in den Orthosilikaten rein vorkommende Gruppe SiO_4 den Grundbestandteil *aller* Silikate darstellt, auch wenn die chemische Analyse ein anderes Mengenverhältnis von Si : O wie 1 : 4 ergibt. Im letzteren Falle nämlich verbinden sich benachbarte SiO_4-Tetraeder in der Art, daß mit den Ecken aneinanderstoßende Tetraeder ein gemeinsames Sauerstoffatom haben. Je nachdem, ob ein SiO_4-Tetraeder kein oder alle O-Atome mit benachbarten Tetraedern gemeinsam hat, kann das Mengenverhältnis Si : O zwischen 1 : 4 und 1 : 2 variieren. Im einfachsten Falle dieser „Polymerisation" liegen nur zwei Tetraeder mit einer Ecke aneinander (Si : O = 2 : 7 = 1 : 3,5). Drei Tetraeder können einen Ring bilden, in dem je zwei Tetraeder ein gemeinsames O-Atom haben[4]) (Si : O = 1 : 3). Ebenso können sich vier, fünf und mehr Tetraeder zu einem Ring zusammenschließen (Si : O = 1 : 3). Alle diese Polymeri-

[1]) Cl. Schaefer u. M. Schubert, ZS. f. techn. Phys. **3**, 201, 1922. — [2]) J. Weiler, ZS. f. Phys. **80**, 617, 1933. — [3]) Vgl. E. Schiebold, Kristallstruktur der Silikate. I. und II. Teil in „Ergebnisse der exakten Naturwissensch." XI und XII, im folgenden als Schiebold I bzw. II zitiert. — [4]) Vgl. Schiebold I, S. 361.

sationen gehören wie die reine SiO_4-Gruppe noch zu den sogenannten „Inselstrukturen". Die höheren Polymerisationen sind ein-, zwei- und dreidimensionale unendliche Verknüpfungen. Bei der eindimensionalen „Kette" gehören zwei Ecken jedes Tetraeders der Kette an; die beiden anderen sind frei (Si : O = 1 : 3). Zwei mit benachbarten freien Ecken aneinanderstoßende Ketten bilden ein „Band" (Si : O = 1 : 2,75)[1]; unendlich viele Ketten nebeneinander eine „Schicht" (Si : O = 1 : 2,5), und unendlich viele Schichten übereinander, verbunden durch die noch freien O-Ecken, ergeben das „Raumnetz" (Si : O = 1 : 2), bei dem jedes O-Atom zu zwei Si-Atomen gehört. (Man sieht also, daß die scheinbare SiO_3-Gruppe der Metasilikate durch ganz verschiedene Anordnungen von SiO_4-Tetraedern erzeugt werden kann.)

Im Kristallgitter der Silikate ist ferner ein weitgehender Ersatz von Ionen annähernd gleicher Größe und ähnlichen Kraftfeldes möglich, auch wenn ihre Wertigkeit verschieden ist. So ersetzen sich in den Silikaten z. B. weitgehend die Ionen Si^{+4}, Al^{+3}, Be^{+2}, Li^{+1}, Ge^{+4}, Fe^{+3} usw. Besonders hervorzuheben ist, daß Si^{+4} und Al^{+3} im Kristallgitter strukturell völlig gleichwertige Ionen sind.

Die in den Silikaten häufigste koordinative Anordnung von Anionen um ein zentrales Kation ist das SiO_4- bzw. AlO_4-Tetraeder. Jedoch nimmt schon das Aluminium eine Übergangsstellung zu anderen Koordinationszahlen ein; es können z. B. AlO_6-Oktaeder vorkommen. Ferner ist in den Silikaten die Verknüpfung verschiedenartiger Polyeder durch gemeinsame Anionen (meist O^{-2}) sehr häufig und bedingt eine große Kompliziertheit der Gitterstruktur.

Obwohl bei diesen Erkenntnissen der Röntgenanalyse über die Gitterstruktur der Silikate die für die Lage der Eigenfrequenzen wichtigen Angaben über Masse der Atome und ihre Bindungskräfte neben solchen wie Größe und Koordinationszahl, die für die räumliche Anordnung der Atome im Gitter wesentlich sind, eine untergeordnete Rolle spielen, ist es dennoch wahrscheinlich, daß diese neuen Vorstellungen auch den Schlüssel zur Deutung des ultraroten Spektrums in sich tragen. Zumindest machen sie verständlich, daß frühere Deutungsversuche von Silikatspektren scheitern mußten.

Aus den obigen Überlegungen ergibt sich für eine Untersuchung an Silikaten folgende Fragestellung:

---

[1]) Es bleiben jedoch noch Ecken frei, da die Anordnung der Tetraeder in der Kette schraubenförmig ist und nicht zu jeder freien Ecke eine benachbarte der zweiten Kette gehört.

1. Ist es möglich, im ultraroten Spektrum der Silikate die Eigenfrequenzen einer Tetraedergruppe SiO_4 zu erkennen?

2. Welches ist der Einfluß der Polymerisation auf die Eigenfrequenzen der SiO_4-Tetraeder? (Es sind also Silikate aller Polymerisationsgrade von den Orthosilikaten bis zum Quarz zu untersuchen.)

3. Treten dabei Verzerrungen der SiO_4-Tetraeder auf, was sich in einer Aktivierung inaktiver Frequenzen äußern könnte?

4. Welches ist der Einfluß anderer Koordinationspolyeder auf das ultrarote Spektrum?

Aus verschiedenen Gründen wurde zur Untersuchung die Methode des ultraroten *Reflexions*spektrums gewählt. Bei der zu erwartenden großen Kompliziertheit der Spektren empfahl es sich nämlich, eine relativ unempfindliche Methode zu benutzen, um zunächst nur die hauptsächlich interessierenden starken Grundschwingungen zu erhalten. Untersuchungen in Absorption oder mittels der Raman-Streuung bieten zudem wegen der Beschaffenheit der Versuchsobjekte technisch größere Schwierigkeiten.

B. Experimenteller Teil.

§ 3. Versuchsanordnung. Die Reflexionsmessungen wurden mit der üblichen Apparatur ausgeführt. Die Strahlung eines Nernstbrenners wird von einem Hohlspiegel gesammelt und fällt schwach konvergent auf die reflektierende Substanz bzw. den Vergleichsspiegel und von dort auf den Eintrittsspalt eines Rubensschen Spiegelspektrometers. Folgende Prismen wurden benutzt:

von 8 bis 14 μ Steinsalzprisma,
von 14 bis 20 μ Sylvinprisma.

Als Klappschirme dienten:

von 8 bis 14 μ Glas, Dicke 1,3 mm;
von 14 bis 20 μ Flußspat, Dicke 2 mm.

Die Angabe der Wellenlänge ist für dasselbe Spektrum innerhalb einer Grenze von $\pm$ 0,02 μ genau; die Genauigkeit für die absolute Lage beträgt $\pm$ 0,1 μ.

Als Strahlungsempfänger diente ein Hettnersches Radiometer[1]), das sich dem üblichen Mikroradiometer in mancher Hinsicht als überlegen erwies. Selbst bei größeren Temperaturschwankungen wurden nur kleine Nullpunktswanderungen beobachtet, die die Messungen nicht störten.

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **47**, 499, 1928.

Als günstigster Gasdruck im Radiometer wurde 0,1 mm Hg gefunden. Die Schwingungsdauern waren dann so klein, daß ohne Schwierigkeit 120 Punkte an einem Abend hintereinander gemessen werden konnten. Schädlicher Einfluß Brownscher Bewegung wurde nicht bemerkt. Zur Vermeidung äußerer Störungen wurden die Messungen nur nachts ausgeführt.

Der Vergleichsspiegel war eine auf Hochglanz polierte runde Scheibe aus V 3 M-Stahl von 5 cm Durchmesser. Die konvergente Strahlung des Nernstbrenners füllte genau den Spiegel. Die reflektierende Substanz war in der Regel ebenfalls eine polierte Scheibe von 5 cm Durchmesser, die nötigenfalls aus mehreren Stücken zusammengesetzt war (einzelne Schnitte waren kleiner; siehe Tabelle 1). Um eindeutige Verhältnisse zu haben, wurde die reflektierende Fläche senkrecht zur optischen Achse bzw. senkrecht zur ersten Mittellinie ($\perp$ 1. M.-L.) gewählt (Ausnahmen siehe Tabelle 1). Die Kristallschnitte wurden von der Firma Dr. Steeg und Reuter mit großer Sorgfalt hergestellt[1]).

Das Reflexionsvermögen wurde durch alternierende Messungen der am Stahlspiegel und an der Substanz reflektierten Strahlung bestimmt. Stahlspiegel und Substanz waren an der Peripherie einer um eine Achse drehbaren Scheibe justierbar angebracht und konnten vom Arbeitsplatz aus mittels Gewichtszügen und Anschlägen ausgewechselt werden. Die Ausschläge waren innerhalb der Ablesefehler stets reproduzierbar.

Der Reflexionswinkel betrug ungefähr 19,5°.

Falsche Strahlung infolge Streuung in den Prismen machte sich unterhalb 18,5 μ nicht bemerkbar, dann stieg sie an. Störend war sie jedoch nur bei Heulandit und Vesuvian, wo Korrekturen[2]) angebracht wurden. Bei 20 μ machte sie größenordnungsmäßig 10% der Reflexion aus, variierte jedoch von Substanz zu Substanz. Ihren Einfluß sieht man etwa bei dem Spektrum des Albits.

§ 4. Zusammenstellung der eigenen und fremder Ergebnisse. Die Ergebnisse der Reflexionsmessungen sind in den Fig. 1 bis 4 dargestellt. Die Kurven sind die Mittelwerte aus je drei Einzelkurven. Die Spaltbreiten sind in spektralem Maßstab in die Kurven eingezeichnet. Es wurden durchschnittlich zwei Punkte pro Spaltbreite gemessen. Näheres über die untersuchten Substanzen ist aus der Tabelle 1 zu ersehen. Die

[1]) Bei der Auswahl der Silikate sowie ihrer Orientierung hat uns Herr Privatdozent Dr. Neuhaus vom Mineralogischen Institut der hiesigen Universität häufig mit seinem Rat unterstützt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle danken. — [2]) Vgl. Schaefer-Matossi, Das ultrarote Spektrum. S. 73.

Tabelle 1. Untersuchte Silikate.

Name	Formel	Si (Al) : O	Krist.-Form	Einbau des Tetraeders	Orientierung der reflekt. Fläche	Bemerkungen
Phenakit	Be_2SiO_4	1 : 4	hexagonal	Insel	⊥ opt. Achse	refl. Fläche kleiner als Vergl.-Spiegel
Troostit	$(Zn,Mn)_2SiO_4$	1 : 4	„	„	„	„
Topas	$(AlF,OH)_2SiO_4$	1 : 4	rhombisch	„	∥ Achsenebene	„
Cyanit	$(Al\,O\,Al)SiO_4$	1 : 4	triklin	„	⊥ 1. M.-L.	
Andalusit	$Al_2(Al_2Si_2O_{10})$	1 : 4	rhombisch	„	„	
Titanit	$(Ca\,O\,Ti)SiO_4$	1 : 4	monoklin	„	„	
Almandin	$(Fe_3Al_2Si_3O_{12})$	1 : 4	regulär	„		Var. Granat
Vesuvian	$Ca_{10}Al_4(Mg,Fe)_2(OH)_4(Si_9O_{34})$	1 : 4 bis 1 : 3,5	tetragonal	„	⊥ opt. Achse	
Beryll	$Al_2Be_3(Si_6O_{18})$	1 : 3	hexagonal	6 Ringe (vergl. Quarz)	„	refl. Fläche kleiner als Vergl.-Spiegel
Aquamarin	Var. Beryll	1 : 3	„	„	„	
Bronzit	$(Mg,Fe)_2(Si_2O_6)$	1 : 3	rhombisch	Kette	⊥ 1. M.-L.	verwittert
Diopsid	$Ca\,Mg\,(Si_2O_6)$	1 : 3	monoklin	„	„	
Hornblende	$(Na,K,Ca)_2(Fe,Mg,Mn)_3(Fe,Al)_2((Si,Al,Ti)_8O_{22})(OH)_2$	1 : 2,75	„	Band	„	
Muskowit	$K\,Al_2(OH)_2(Si_3\,Al\,O_{10})$	1 : 2,5	„	Schichtengitter	∥ Spaltfläche	
Klinochlor	$(H_8Mg_5Al_2Si_3O_{18})$	1 : 2,5	„	„	„	keine deutl. Abb. mögl.
Apophyllit	$(K(H_2O)_8)(F,OH)Ca_4(Si_8O_{20})$	1 : 2,5	tetragonal	Schichtengitter (4-Ringe)	⊥ opt. Achse	
Adular	$(K,Na)_2(Al_2Si_6O_{16})$	1 : 2	triklin	Raumnetz	⊥ 1. M.-L.	Feldspäte
Albit	$Na_2(Al_2Si_6O_{16})$	1 : 2	„	„	„	
Heulandit	$(Ca\,Al_2Si_6O_{16})\cdot 5H_2O$	1 : 2	monoklin	„	„	Zeolith; röntgenograph. nicht untersucht

Reihenfolge der Substanzen in Fig. 1 bis 4 und Tabelle 1 entspricht der von Schiebold (allerdings zum Teil nach *mineralogischen* Gesichtspunkten) angegebenen. Die Diskussion der ultraroten Spektren wird besonders bei den Inselstrukturen eine etwas andere Anordnung erfordern. Die genaue Wellenlänge der einzelnen Reflexionsmaxima ist in Tabelle 2 in μ angegeben. Besonders starke Maxima innerhalb eines Spektrums sind fett gedruckt.

Tabelle 2 [1]).

Wellenlänge der Reflexionsmaxima der untersuchten Silikate in μ.

Phenakit:	9,15, 9,62, 9,86, 10,10, 10,47, 10,94, 12,68, 13,46, 13,83, 14,45, 16,70, (17,40).
Troostit:	10,07, **10,51**, **10,82**, 11,42, 16,03, 17,00.
Topas:	9,90, **10,44**, 10,75, **11,15**, (15,00), **15,35**, (15,60), 17,10, 18,20, 18,96.
Cyanit:	**9,70**, **10,20**, 10,98, 13,12, 13,70, **14,30**, **15,31**, (15,75), 16,70, (17,40), 18,20, (18,65).
Andalusit:	**9,55**, **10,20**, (10,54), (10,10), 13,10, 13,75, **14,25**, **15,42**, 16,65, 18,15.
Titanit:	(9,10), **10,60**, **11,45**, (12,00), 17,55.
Almandin:	(9,85), (9,94), **10,05**, **10,90**, **11,28**, (11,50), **17,04**, **17,25**, 18,65, **19,85**.
Vesuvian:	**9,85**, **10,88**, 16,00, 18,70.
Beryll:	**8,10**, 9,74, **10,28**, **12,25**, **14,50**, (15,20), **16,55**, **18,70**, **20,20**.
Aquamarin:	**8,00**, 9,67, **10,20**, 12,25, **14,45** (15,20), **16,62**, **18,60**, **20,10**.
Bronzit:	**9,05**, (9,85), **10,30**, **10,70**, (11,40), (15,45), **17,95**, **19,10**.
Diopsid:	**8,95**, (9,85), **10,30**, **10,75**, (14,75), (15,50), **17,70**, **19,25**, (19,55).
Hornblende:	(9,00), **9,45**, **10,18**, (14,50), **18,45**.
Muskowit:	**9,02**, **9,58**, (10,10), 10,92, (13,50), 17,06, **17,70**.
Klinochlor:	**9,35**, **9,80**, 10,30, (16,30), **18,40**, **19,25**, (20,70).
Apophyllit:	**9,03**, (9,50), **9,60**, (9,72), 12,66, 13,10, 16,45, **18,35**, **19,60**.
Adular:	**8,68**, **9,42**, (9,80), 13,90, 16,40, (18,30).
Albit:	**8,40**, (8,70), (9,25), **9,55**, (9,86), (12,60), (13,10), (13,40), (15,95), **16,70**, (17,05), 15,10.
Heulandit:	**9,25**.

Da die Diskussion nicht auf die eigenen Messungen an Silikaten beschränkt werden soll, sind in einer weiteren Tabelle 3 die Ergebnisse fremder Forscher zusammengestellt, die das vorliegende Material ergänzen. Coblentz untersuchte nur bis etwa 12 μ, da ihm kein Sylvinprisma zur Verfügung stand. Er hat neben den in Tabelle 3 angegebenen auch eine Anzahl der in Tabelle 1 aufgezählten Silikate, allerdings mit geringerer Dispersion, untersucht. Es besteht im großen und ganzen Übereinstimmung zwischen den Resultaten von Coblentz und den vorliegenden, so daß es gerechtfertigt ist, die von ihm gemessenen Substanzen der Tabelle 3 mit zur Diskussion heranzuziehen.

[1]) Starke Maxima innerhalb eines Spektrums sind fett gedruckt, schwache eingeklammert.

Tabelle 3.
Ergebnisse anderer Autoren.

Name	Formel	Si (Al) : O	Krist.-Form	Einbau des Tetraeders	λ-reflektiert in μ
Willemit [1])	$Zn_2 Si O_4$	1 : 4	hexagonal	Insel	**10,1**; **10,6**; **11,0**; 11,6
Zirkon [1])	$Zr Si O_4$	1 : 4	tetragonal	„	**10,1**; **10,6**; **11,0** (11,6)
Spodumen [1])	$Li Al (Si_2 O_6)$	1 : 3	monoklin	Kette	**9,18**; 9,7; **10,4**
Pektolith [1])	$Na Ca_2 (OH) (Si_3 O_8)$	1 : 3	triklin	„	**9,4**; 10,3; 10,8
Serpentin [1])	$Mg_6 (OH)_6 H_2 O (Si_4 O_{11})$	1 : 2,75	monoklin	Band	**9,7**; **10,5**
Talk [1])	$Mg_3 (OH)_2 (Si_4 O_{10})$	1 : 2,5	„	Schichten-gitter	**9,05**; **9,75**
Quarz [2])	$Si O_2$	1 : 2	hexagonal	Raumnetz offener 6-Ring	**8,5**; **8,9**; **9,05**; **9,20**; **12,52**; 14,55; **19,7**; **21,0**; 26,0; 27,5
Analcim [3])	$(Na \cdot H_2 O)_4 (Al_4 Si_8 O_{24})$	1 : 2	tetragonal?	Raumnetz	9,5

Die älteren Messungen an Quarz wurden mit der eigenen Apparatur an einem kleinen, senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Quarzscheibchen geprüft. Die Ergebnisse von Rubens und Reinkober wurden vollkommen bestätigt. Wegen der Kleinheit des Quarzscheibchens (etwa 2 cm Durchmesser) jedoch konnte keine größere Auflösung als die dieser Forscher erzielt werden.

In der Tabelle 3 führen wir der Vollständigkeit halber noch den Analcim an, dessen ultrarotes Spektrum in der schon erwähnten Arbeit von Schaefer und Schubert[4]) gemessen wurde. Er hat nämlich ein ähnliches Spektrum wie der von uns untersuchte Heulandit; beides sind Zeolithe. In der Arbeit von Schaefer und Schubert werden im übrigen hauptsächlich reine Kettenstrukturen, meist Angehörige der Pyroxengruppe[5]), untersucht, die vom „äußeren Habitus" abgesehen, im ganzen ähnliche Spektren haben, die denen des Diopsids und Bronzits entsprechen. Eine von Schaefer und Schubert angestellte Untersuchung der Bande bei 10 μ dieser Pyroxene in polarisiertem Lichte zeigt übrigens, daß zwar die Intensität der Eigenschwingungen mit der Achsenrichtung variiert, ihre Lage jedoch im

[1]) W. W. Coblentz, Investigations of infrared spectra, Part IV u. V. — [2]) Th. Liebisch, H. Rubens u. O. Reinkober, vgl. „Das ultrarote Spektrum". S. 315. — [3]) Cl. Schaefer u. M. Schubert, ZS. f. techn. Phys. **3**, 201, 1922. — [4]) Cl. Schaefer u. M. Schubert, ZS. f. techn. Phys. **3**, 201, 1929. — [5]) Vgl. Schiebold I, S. 224.

wesentlichen konstant bleibt. Von Troostit wurde in der vorliegenden Arbeit auch ein Schnitt parallel zur optischen Achse gemessen. Das Spektrum war das gleiche wie das in Fig. 1 abgebildete. Lediglich das Maximum bei 10,5 μ war etwas intensiver als das bei 10,9 μ.

In Tabelle 4 sind dann noch die Raman-Spektren einiger Silikate und des Quarzes aufgeführt. Sie zeigen, von einigen gut zusammenfallenden Frequenzen (besonders bei Quarz) abgesehen, eine nur qualitative Übereinstimmung mit den ultraroten Banden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß meist $\lambda_{refl.} \neq \lambda_{abs.}$ ist, und wohl auch darauf, daß die Ramanmessungen an den nie ganz klaren Kristallen nicht völlig sicher sind[1]).

Tabelle 4.

Ramanspektren einiger Silikate in μ.

Zirkon[2]):	**9,94**, 22,84, 28,13.
Topas[2]):	(8,59), (9,92), 10,15, **10,81**, **11,74**, (12,80), (17,80), 21,70, 25,10, 30,00, 35,10, 37,30, 41,50.
Phenakit[2]):	9,86, 10,56, 10,92, **11,41**, 19,10, 22,50, 26,40, 45,50.
Beryll[2]):	8,04, 9,31, 9,88, **14,62**, (16,00), (17,10) 18,90, 22,20, 23,60, 25,40, (31,40).
Quarz[3]):	8,2, 8,6, 9,3, (9,8), (10,6), 12,5, (13,4), 14,4, (15,8), (17,1), (19,0), 19,9, **21,6**, 24,7, 27,9, (31,3), 37,9, **48,4**, **80,0**.

Einige Silikate wurden auch zwischen 2 und 8 μ untersucht. In keinem Falle konnten in diesem Gebiet Reflexionsmaxima festgestellt werden, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen älterer Autoren ist.

C. Diskussion der Ergebnisse.

§ 5. Die Reflexionspektren der Silikate[4]). Allen bisher untersuchten Silikaten ist eine intensive Reflexionsbande zwischen 8 und 12 μ gemeinsam, die bald mehr, bald weniger in zwei getrennte Einzelbanden zu zerfallen scheint, die wiederum eine gewisse Struktur zeigen. Keine andere Bande kehrt mit solcher Regelmäßigkeit bei den Silikaten wieder. Man kann sie mit Sicherheit dem SiO_4-Tetraeder bzw. seinen Polymerisationen zuschreiben. Die langwelligen Banden oberhalb 16 μ, die bei fast allen Silikaten auftreten, werden im folgenden bei der Diskussion zunächst eine geringe Rolle spielen. Am Schluß des Paragraphen wird auf sie noch einmal besonders eingegangen.

---

[1]) Vgl. H. Nisi, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **14**, 215, 1932. — [2]) H. Nisi, l. c. S. 214. — [3]) E. Gross u. M. Romanova, ZS. f. Phys. **55**, 744, 1929. — [4]) Die nun folgende Diskussion der einzelnen Silikatspektren ist in engster Anlehnung an den schon zitierten Bericht von Schiebold gehalten, auf den wir uns im einzelnen nicht mehr berufen.

Wir betrachten zunächst die „Inselstrukturen" *Titanit*, (*Zirkon*), *Troostit* und (*Willemit*). Die vier freien Valenzen der SiO_4-Gruppe werden bei diesen Silikaten von schweren Metallionen abgesättigt, was etwa den Verhältnissen bei den Sulfaten[1]) entspricht. Der Abstand Zr—O beträgt im Zirkon etwa 2,9 Å, der Abstand Si—O etwa 1,6 Å. Die SiO_4-Gruppe ist daher auch vom physikalischen Standpunkt aus als abgeschlossene Gruppe von typischem Inselcharakter anzusehen. Das Spektrum dieser Silikate dürfte also das der reinen SiO_4-Gruppe sein. In der Tat sind die Spektren der genannten Substanzen, von Äußerlichkeiten wie spektrale Auflösung abgesehen, untereinander sehr ähnlich und verhältnismäßig einfach. Das zeigt sich insbesondere bei der kurzwelligen Bande (vgl. auch Fig. 5).

Cyanit und *Andalusit* haben völlig übereinstimmende Spektren. Das Reflexionsvermögen des Andalusits ist zwar wegen der schlechten Beschaffenheit der Kristalloberfläche weniger groß. Trägt man jedoch sein Spektrum mit vierfachem Ordinatenmaßstab auf, so wird die große Übereinstimmung beider Spektren ohne weiteres ersichtlich. Vom kristallographischen Standpunkt aus tritt diese Übereinstimmung der beiden Mineralien nicht mit derselben Eindeutigkeit hervor. Während nach Schiebold[2]) der Cyanit mehr eine Inselstruktur ist, *kann* der Andalusit *auch* als Netzstruktur aufgefaßt werden. Wir möchten auf Grund des ultraroten Spektrums dafür plädieren, daß man Cyanit und Andalusit auch als kristallographisch *übereinstimmend* interpretiert. Denn aus unseren Messungen scheint hervorzugehen, daß auch geringe Änderungen im Kristallbau sich schon im Ultrarotspektrum bemerkbar machen. Bei Cyanit und Andalusit fällt eine starke „Mittelbande" zwischen 12 und 18 μ auf, die bei den vorgenannten Silikaten nicht vorhanden war. Bei den hier besprochenen Silikaten sind die SiO_4-Tetraeder durch AlO_6-Oktaeder räumlich verknüpft in der Art, daß jedes O-Atom eines SiO_4-Tetraeders zugleich an zwei Al-Atome gebunden ist. Wie schon erwähnt (vgl. § 2), sind Si^{+4} und Al^{+3} einander völlig gleichwertige Ionen, die sich gegenseitig leicht ersetzen und das O-Atom mit annähernd gleichen Kräften binden. Infolge der räumlichen Verknüpfung durch AlO_6-Oktaeder verliert also offenbar das SiO_4-Tetraeder seinen „Inselcharakter". So betrachtet, sind diese beiden Silikate keine Inselstrukturen mehr, sondern schon eine Art Raumnetz. Die starke „Mittelbande" könnte dem AlO_6-Oktaeder zugeschrieben werden. (Daß sie bei längeren Wellen liegt als

[1]) Schaefer-Matossi, Das ultrarote Spektrum. S. 331. — [2]) Schiebold I, S. 373.

die dem SiO_4-Tetraeder zugeschriebene Bande, erklärt sich zwanglos aus den größeren Abständen zwischen Al und O bei ungefähr gleicher Masse der Atome. Es ist natürlich nicht sicher, ob man überhaupt vergleichende Aussagen über die Tetraeder- und Oktaederschwingungen in dieser Form machen kann, da es ja keine Anhaltspunkte dafür gibt, daß die in Vergleich gesetzten Banden sich irgendwie entsprechen. Nimmt

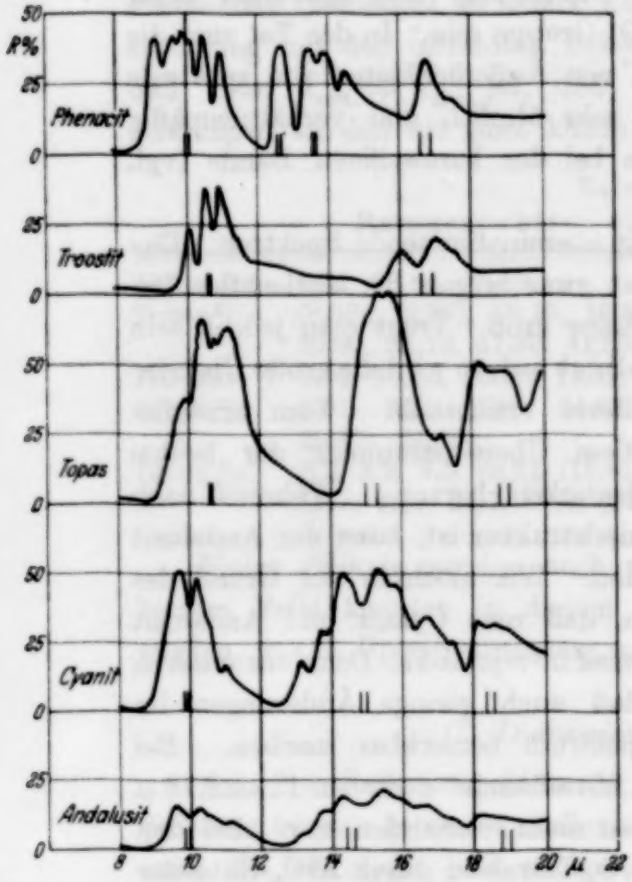


Fig. 1. Reflexionsspektrum der Silikate.

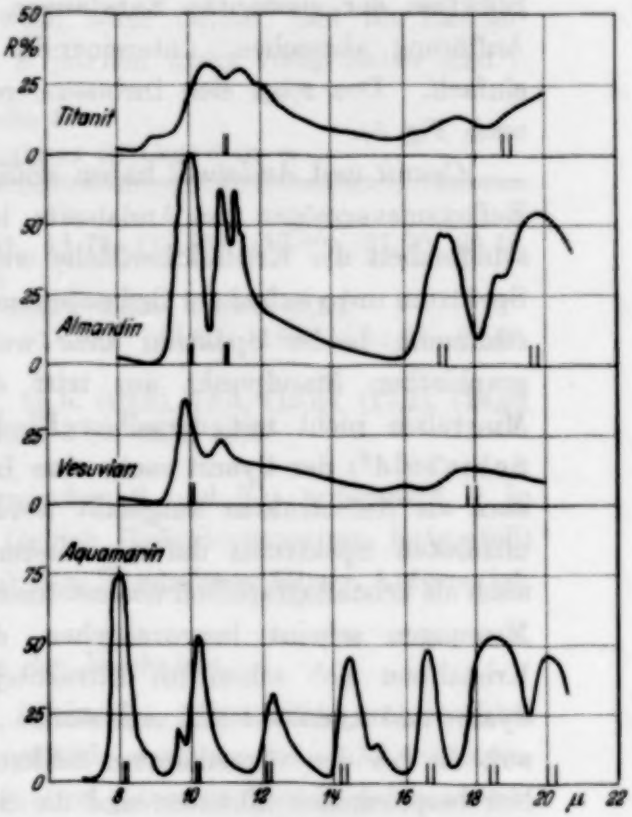


Fig. 2. Reflexionsspektrum der Silikate.

man jedoch an, daß für die kurzwellige aktive Bande der SiO_4-Gruppe und die kurzwellige aktive Bande der AlO_6-Gruppe — und das ist ja nach unserer Annahme die „Mittelbande" — beide Male die Bindungskraft zwischen Zentralatom und O-Atom ausschlaggebend ist, dann dürfte man erwarten, daß das Verhältnis der Wellenlängen der beiden Banden ungefähr dem Verhältnis der Abstände Al—O zu Si—O gleich 2,7: 1,6 entspricht, was tatsächlich mit den Beobachtungen im Einklang ist.)

Topas ist der Struktur nach dem Cyanit verwandt. Auch bei ihm sind die O^{-2}-Ionen des SiO_4-Tetraeders an je ein Si^{+4} und zwei Al^{+3} ge-

bunden. AlO_6-Oktaeder stellen, wenn auch mit gewissen Modifikationen gegen den Cyanit, die räumlichen Verknüpfungen her. Daher findet sich auch im Spektrum des Topas die „Mittelbande" zwischen 14 und 18 μ wieder, die wir den Oktaedern zugeschrieben haben. Beim Topas jedoch ist der Inselcharakter der Gruppe SiO_4 weniger verwischt als beim Cyanit[1]). Im Einklang damit ist die Lage des kurzwelligen Maximums bei etwas

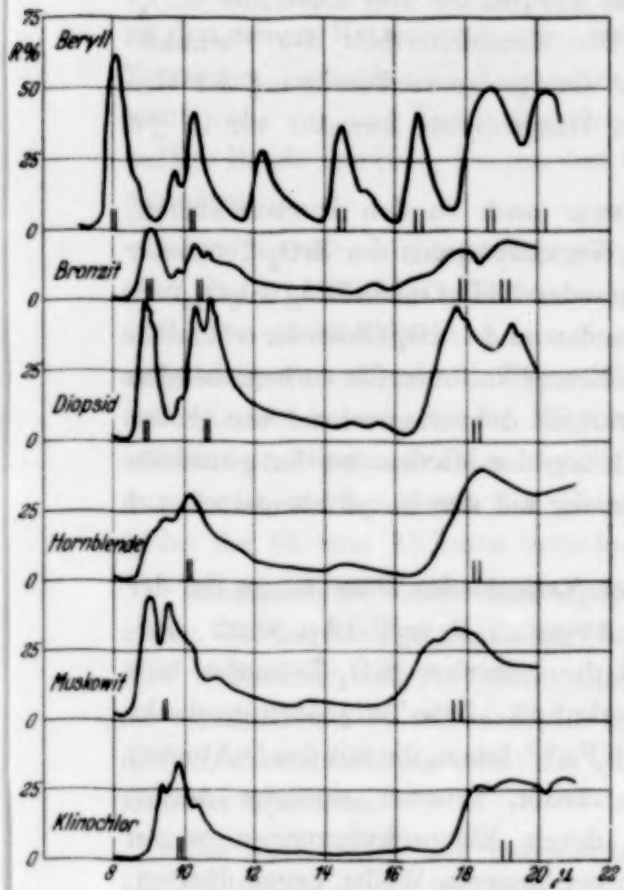


Fig. 3. Reflexionsspektrum der Silikate.

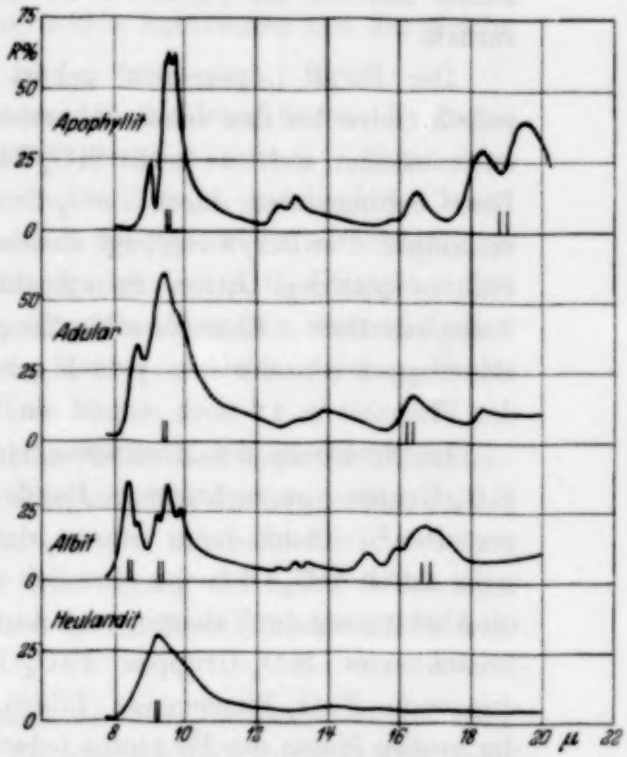


Fig. 4. Reflexionsspektrum der Silikate.

längeren Wellen als beim Cyanit (vgl. hierzu die Diskussion über den Einfluß der Polymerisation am Ende dieses Paragraphen).

Der *Phenakit* (Be_2SiO_4) ist kristallographisch isomorph mit dem Troostit $\{(Zn, Mn)_2SiO_4\}$. Die auffällige Verschiedenheit ihrer Spektren zeigt, daß mineralogische Isomorphie nicht ohne weiteres physikalische Übereinstimmung bedeutet. Be^{+2} gehört zu den Ionen, die leicht Si^{+4}

[1]) Vgl. Schiebold I, S. 378. Beim Cyanit gehören alle O-Atome des AlO_6-Oktaeders gleichzeitig SiO_4-Tetraedern an. Beim Topas werden zwei Sauerstoffecken des Oktaeders von OH-Gruppen geliefert.

im Kristallgitter ersetzen; es koordiniert die O-Atome in ähnlicher Weise wie Si^{+4}. Den Phenakit kann man als ein räumliches Netz von BeO_4- und SiO_4-Tetraedern nahezu gleicher Dimensionen auffassen, indem jedes O-Atom an ein Si und an zwei Be-Atome gebunden ist[1]). Man darf daher erwarten, daß auch Schwingungen auftreten, die von den BeO_4-Tetraedern herrühren. Wegen der wesentlich kleineren Masse der Be-Atome gegenüber den Si-Atomen dürften diese Frequenzen von denen des SiO_4-Tetraeders stark verschieden sein. Die Kompliziertheit des Phenakitspektrums ist daher verständlich. Auf eine genauere Zuordnung der einzelnen Banden des Phenakits zu den Baugruppen kommen wir in § 6 zurück.

Der *Beryll* (*Aquamarin*) gehört zwar noch zu den Inselstrukturen, jedoch treten bei ihm schon die ersten Verknüpfungen der SiO_4-Tetraeder untereinander auf. Je sechs SiO_4-Tetraeder bilden einen Ring $(Si_6O_{18})^{-12}$. Diese 6-Ringe sind durch BeO_4-Tetraeder und AlO_6-Oktaeder räumlich verknüpft. Der Beryll vereinigt also die Komplikationen der vorhergehenden Silikate in seinem Gitter. Sein Spektrum ist dementsprechend von großer Kompliziertheit. Eine plausible Zuordnung der Maxima zu den einzelnen Baugruppen ist schwierig; jedoch gehen wir auf den Beryll ebenso wie auf den Phenakit in § 6 noch einmal ein.

Im Spektrum des *Almandins*, einer Varietät des Granats, ist die der SiO_4-Gruppe zugeschriebene Bande zwischen 9 und 12 μ stark aufgespalten[2]). Auch beim Granat sind die isolierten SiO_4-Tetraeder teilweise durch AlO_6-Oktaeder räumlich verknüpft. Zum Teil jedoch geschieht die Absättigung der Valenzen auch durch Fe^{+3}-Ionen, die mit den O-Atomen benachbarter SiO_4-Gruppen FeO_4-Tetraeder, genauer einander durchdringende FeO_4-Bisphenoide bilden, deren Eigenschwingungen wegen der großen Masse des Fe-Atoms jedoch bei längeren Wellen liegen dürften. Das AlO_6-Oktaeder hat größere Dimensionen als etwa beim Cyanit. Dementsprechend liegt die dem AlO_6-Oktaeder zugeschriebene „Mittelbande" bei längeren Wellen als beim Cyanit, nämlich bei etwa 15,5 μ.

Der *Vesuvian* hat eine dem Almandin verwandte Struktur. Auch sein Spektrum hat, von dem sehr viel schlechteren Reflexionsvermögen und der damit verbundenen geringeren Auflösung abgesehen, ziemliche Ähnlichkeit mit dem des Almandins. Die kurzwelligen Maxima sind etwas

---

[1]) Dabei verliert die SiO_4-Gruppe analog wie beim Cyanit ihren Inselcharakter. — [2]) Die wechselnde Aufspaltung beim Almandin und auch den übrigen Silikaten ist im einzelnen nur schwierig zu erklären. In anderem Zusammenhang wird darauf in § 6 eingegangen.

nach kleineren Wellenlängen verschoben, jedoch hat die Bande denselben Charakter wie die des Almandins. Der Vesuvian besitzt nicht mehr ausschließlich reine SiO_4-Gruppen, denn ein Teil der SiO_4-Tetraeder bildet Doppeltetraeder mit einem gemeinsamen O-Atom (Si_2O_7). Darauf ist möglicherweise die Verschiebung der kurzwelligen Maxima gegenüber Almadin zurückzuführen (vgl. S. 225).

Mit *Bronzit* und *Diopsid* (*Pektolit*, *Spodumen* usw.)[1]) kommen wir zu den reinen Kettenstrukturen, bei denen je zwei O-Atome eines SiO_4-Tetraeders benachbarten Tetraedern angehören. AlO_6-Oktaeder kommen nicht mehr vor, und dementsprechend fehlt die „Mittelbande". Die kurzwellige Bande der SiO_4-Gruppe hat bei beiden Substanzen fast das gleiche Aussehen.

Die *Hornblende* (*Serpentin*) gehört zu den Bandstrukturen. Es treten zum ersten Male AlO_4-Tetraeder gleichberechtigt mit SiO_4-Tetraedern auf. Das Kristallgitter ist aus einer großen Anzahl verschiedener Ionen aufgebaut, worauf wohl die Verwaschenheit des Spektrums zurückzuführen ist. Die hier zu erwartenden Eigenschwingungen der AlO_4-Gruppen fallen offenbar praktisch mit denen der SiO_4-Gruppen zusammen, was, wie schon angedeutet wurde, wegen der gleichen Massen und des gleichen Kraftfeldes der Si- und Al-Ionen verständlich ist.

Muskowit, *Klinochlor* und *Apophyllit* (*Talk*) sind typische Schichtengitter. Die kurzwellige Bande liegt bei allen ungefähr an der gleichen Stelle; ihre wechselnde äußere Gestalt dürfte auf den unterschiedlichen Gehalt an verschiedenen Metallionen, die zur Absättigung der freien O-Valenzen dienen, zurückzuführen sein. Im ganzen haben diese Schichtenstrukturen ähnliche Spektren.

Die letzte Stufe der Polymerisation der SiO_4-Tetraeder findet man bei den Silikaten mit Raumnetz, wo die Gruppe SiO_4 (bzw. AlO_4) ihren Charakter als Inselgruppe völlig verliert. Dazu gehören *Adular*, *Albit* (*Feldspäte*), *Heulandit*, *Analcim* und *Quarz*. Adular, Albit und Quarz zeigen die charakteristische Aufspaltung der Bande zwischen 8 und 10 μ. Adular und Albit haben auch im übrigen ähnliche Spektren. Die Spektren von Heulandit und Analcim (beides Zeolithe) besitzen außer der einen nicht aufgespaltenen Bande zwischen 9 und 10 μ überhaupt keine Reflexionsmaxima innerhalb der untersuchten Gebiete. Eine Erklärung dieser merkwürdigen Unterschiede zwischen den verschiedenen Raum-

[1]) Vgl. dazu die schon erwähnte Arbeit von Cl. Schaefer u. M. Schubert, ZS. f. techn. Phys. 3, 201, 1926.

strukturen ist vorläufig nicht möglich; man könnte sie allenfalls mit der bei Feldspäten, Zeolithen und Quarz verschiedenen räumlichen Verknüpfung der SiO_4-Tetraeder in Verbindung bringen. Die Spektren von Quarz, Adular und Albit zeigen, daß auch beim Raumnetz die Eigenschwingungen des reinen SiO_4-Tetraeders zwischen 8 und 12 μ noch ausgeprägt vorhanden sind. Der Quarz besitzt bei 12,5 μ außerdem ein starkes Reflexionsmaximum. Eine Bande in derselben Gegend findet sich bei Beryll und Apophyllit. Mit diesen Strukturen hat der Quarz eine gewisse Verwandtschaft insofern, als nur bei ihnen die SiO_4-Tetraeder typisch ringförmig verbunden sind.

Bei fast allen Silikaten wurde eine langwellige Bande beobachtet, die bei Phenakit und Troostit bei etwa 17 μ, bei den übrigen Silikaten zwischen 18 und 20 μ liegt. Beim Adular ist in den Messungen von Rubens[1]) zwischen 20 und 21 μ noch ein Maximum angedeutet. Nicht sicher ist, ob die Banden zwischen 16 und 17 μ bei Adular und Albit mit dieser „langwelligen Bande" in Beziehung stehen. Sie fehlt bei Heulandit und Analcim; jedoch ist es möglich, daß sie noch oberhalb 20 μ gefunden wird. Beim Quarz ist sie sehr stark. Ihre Lage ist unregelmäßig und gehorcht keinen ausgesprochenen Gesetzmäßigkeiten. Jedoch dürfte es sich jedenfalls um eine Frequenz handeln, bei der die Gruppe SiO_4 maßgeblich beteiligt ist. Dafür spricht ihr regelmäßiges Auftreten bei den Inselstrukturen, bei den Ketten-,[2]) Band- und Schichtenstrukturen und beim Quarz. Beim Topas, Cyanit und Andalusit hat sie völlig übereinstimmende Formen. Es wäre naheliegend, die kurzwellige Bande zwischen 8 und 12 μ und die langwellige Bande zwischen 17 und 20 μ mit den beiden

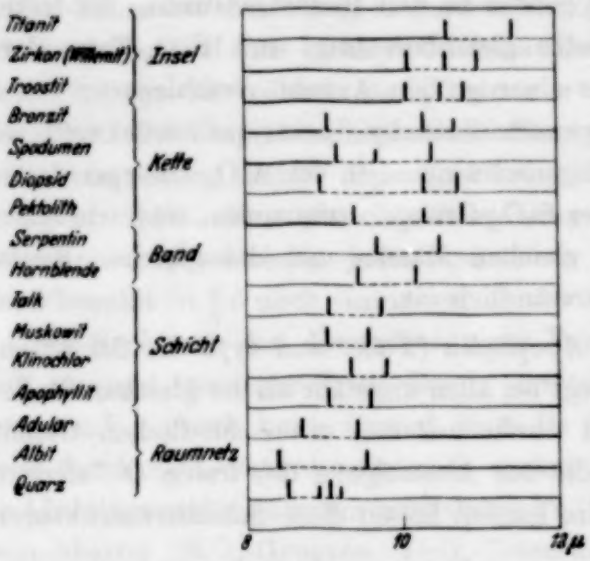


Fig. 5. Einfluß der Polymerisation.
(Die senkrechten Striche geben die Lage der Hauptmaxima an.)

[1]) H. Rubens, Berl. Ber. 1919, S. 892. — [2]) Vgl. Cl. Schaefer und M. Schubert, l. c.

dreifachen aktiven Eigenschwingungen der XY_4-Gruppe zu identifizieren. Auf diese Frage wird in § 6 eingegangen.

Wir können nun auf die Beantwortung der in § 2 aufgeworfenen Frage nach dem Einfluß der Polymerisation eingehen. Fig. 5 zeigt die Lage der „kurzwelligen Bande" (8 bis 12 μ) für eine Reihe von Silikaten, die derart ausgewählt sind, daß sie typische Vertreter einer Polymerisationsstufe sind. Dann zeigt sich bei dieser Schwingung eine deutliche Abhängigkeit der Lage vom Polymerisationsgrad. Mit steigender Verknüpfung der Tetraeder nämlich verschiebt sich die Bande nach kürzeren Wellen.

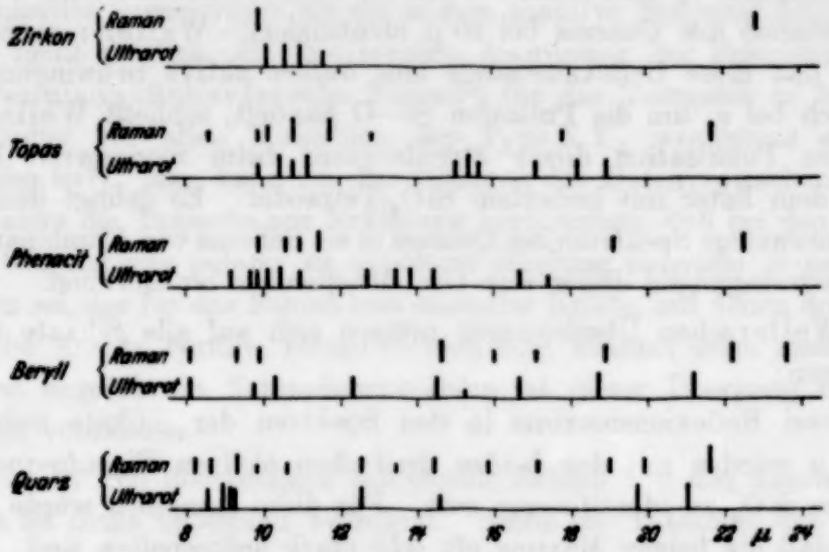


Fig. 6. Raman- und Ultrarotspektrum.

Bei anderen Banden der Silikate konnte keine ähnliche Gesetzmäßigkeit gefunden werden. Die Verschiebung findet sich nicht nur im ultraroten Reflexionsspektrum, sondern auch in den in Tabelle 4 aufgeführten Raman-Spektren der Silikate, die in Fig. 6 mit den zugehörigen Ultrarotfrequenzen zusammengestellt sind.

§ 6. Die Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4. Kürzlich veröffentlichte J. Weiler[1]) eine interessante Arbeit über die Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4 in kristallinem Quarz. Weiler geht davon aus, daß polymere Kieselsäureester eine analoge Struktur wie der Quarz zeigen[2]). Bei den einfachsten Estern könne man die Schwingungen der Gruppe SiO_4 nahezu ungestört beobachten und zugleich durch Variation des Polymerisations-

[1]) J. Weiler, ZS. f. Phys. **80**, 617, 1933. — [2]) W. Eulitz, ZS. f. Krist. **80**, 208, 1931. (In dieser Arbeit wird die Struktur des monomeren Esters im *festen* Zustand untersucht.)

grades den Einfluß der Verknüpfung der SiO_4-Tetraeder feststellen. Die Ergebnisse bei den Estern werden dann auf den Quarz extrapoliert. Weiler findet so aus dem Raman-Effekt für die SiO_4-Gruppe in Quarz folgende Eigenschwingungen:

$\nu_1 = 8{,}2\ \mu - 8{,}54\ \mu$ aktiv
$\nu_2 = 9{,}21\ \mu - 9{,}41\ \mu$ aktiv
$\nu_3 = 12{,}5\ \mu$ inaktiv
$\nu_4 = 19{,}92\ \mu$ inaktiv (Pulsation).

Die Frequenz ν_4 wird nicht mit der im Ultrarot beobachteten starken Reflexionsbande des Quarzes bei 20 μ identifiziert. Weiler nimmt vielmehr an, daß diese Reflexionsbande eine *äußere* aktive Schwingung ist. Daß es sich bei ν_4 um die Pulsation Si—O handelt, schließt Weiler aus der starken Polarisation dieser Streufrequenz beim monomeren Ester, d. h. bei dem Ester mit isoliertem SiO_4-Tetraeder. Es gelingt ihm, das gesamte kurzwellige Spektrum des Quarzes in ein Schema von Kombinations- und Oberschwingungen dieser vier Grundfrequenzen einzuordnen.

Die Weilerschen Überlegungen müssen sich auf alle Silikate übertragen lassen:

Die zwei Reflexionsmaxima in den Spektren der Silikate zwischen 8 und 12 μ würden mit den beiden dreifachen aktiven Eigenfrequenzen der Gruppe SiO_4 zu identifizieren sein. Für diese Annahme würde z. B. sprechen, daß die beiden Maxima oft sehr stark aufgespalten sind; denn eine so vielfache Aufspaltung eines *einheitlichen* Maximums wäre schwieriger zu erklären. Die bei den meisten Silikaten auftretende langwellige Bande zwischen 18 und 20 μ wäre nach Weiler eine *äußere* aktive Schwingung[1]). Die als Pulsation gedeutete Schwingung bei 20 μ könnte man im Ultrarot nicht beobachten. Die Frequenz bei 12,5 μ wäre dann die andere inaktive Eigenschwingung der Gruppe XY_4, nämlich diejenige Frequenz, bei der sich die O-Atome in Ellipsenbahnen in gleichem Abstand vom Si-Atom bewegen. Aus ihrem Auftreten im Ultrarot beim Quarz, Beryll und Apophyllit müßte dann gefolgert werden, daß bei ringförmiger Verknüpfung (vgl. § 5) das SiO_4-Tetraeder so deformiert wird, daß die sonst inaktive Schwingung aktiv wird.

Die Weilersche Ordnung der Eigenfrequenzen des SiO_4-Tetraeders hat jedoch keine Stütze in den bisherigen Erfahrungen bei der Gruppe XY_4. Bei $(SO_4)^{-2}$, $SiCl_4$, CCl_4, $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $SnBr_4$ u. a. liegen die Eigen-

[1]) Analog der 20 μ-Bande beim Quarz.

schwingungen immer so, daß die kurzwelligste aktiv, die folgende die inaktive Pulsation, die darauf folgende aktiv und die langwelligste Schwingung wieder inaktiv ist. Bei einigen dieser Substanzen (CCl_4, SO_4) ist die kurzwelligste aktive Eigenschwingung in ähnlicher Weise wie die Bande zwischen 8 und 12 μ bei den Silikaten aufgespalten. Bei CH_4 und NH_4 ist die Reihenfolge der Frequenzen zwar auch so, daß aktiv und inaktiv miteinander abwechseln, jedoch ist die kurzwelligste Schwingung hierbei inaktiv. Neben den bisherigen Erfahrungen sprechen auch theoretische Überlegungen dafür, daß entgegen der Weilerschen Annahme die Pulsation kurzwelliger als die andere inaktive Frequenz ist[1]). Ferner ist es nicht möglich, die Weilersche Anordnung der Frequenzen durch die Dennison-Schaefersche Formel[2]) für das Tetraeder zu bestätigen, was bisher bei allen Molekülen des Typs XY_4 wenigstens annähernd gelungen ist[3]). Man kann für das Versagen des Dennisonschen Ansatzes nicht etwa die Tatsache zur Erklärung heranziehen, daß bei den Silikaten ein Übergang von polarer zu unpolarer Bindung zwischen Si und O vorhanden sei, der für das Fehlen rein zentraler Kräfte, auf denen der Dennisonsche Ansatz beruht, verantwortlich sein könnte; denn auch bei den übrigen angeführten Tetraedermolekülen ist dieser Übergang mehr oder weniger vorhanden.

Der an sich überzeugend scheinende Schluß von den Estern auf den Quarz ist nicht unbedingt zwingend. Schon die Tatsache, daß die kurzwellige Schwingungsgruppe bei den Estern keine Verschiebung mit zunehmender Polymerisation zeigt, wie wir sie bei den Silikaten feststellen mußten, sondern schon bei der isolierten Gruppe SiO_4 die Frequenz der höchsten Polymerisationsstufe besitzt, deutet an, daß z. B. reines Orthosilikat und monomerer Ester nicht ohne weiteres in Parallele zu setzen sind[4]). Der starke Polarisationsgrad der Frequenz ν_4 im monomeren Ester braucht danach nicht unbedingt die Pulsation der reinen SiO_4-Gruppe in Silikaten zu charakterisieren. Auch die Weilersche Deutung der Kombinationsfrequenzen ist nicht zweifelsfrei (die Oberschwingungen von ν_2 fehlen; $3\,\nu_4$ tritt im Absorptionsspektrum auf, obwohl ν_4 inaktiv ist).

---

[1]) Vgl. Schaefer-Matossi, Das ultrarote Spektrum. S. 352. — [2]) D. M. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925; Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930. — [3]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **66**, 790, 1930. — [4]) Es ist vielleicht schon zweifelhaft, ob man z. B. im monomeren Ester von einer SiO_4-Gruppe sprechen darf oder nicht vielmehr von einer $Si(OCH_3)_4$-Gruppe, die in den Silikaten kein Analogon hat. Die von Weiler gefundene Schwingung bei 642 cm^{-1} könnte dann möglicherweise als Pulsation der OCH_3-Gruppe gegen das Si-Atom gedeutet werden.

Diese Bedenken haben uns veranlaßt, nach einer anderen Möglichkeit der Anordnung der Eigenfrequenzen des SiO_4-Tetraeders zu suchen, die die Schwierigkeiten der Weilerschen Auffassung vermeidet. Es ist in der Tat eine andere möglich, die auf Grund der vorliegenden Messungen gebildet werden kann und den Vorteil hat, sich zwanglos den Deutungsmethoden, die bisher bei Tetraedermolekülen zum Erfolge führten, anzuschließen:

Als die beiden aktiven dreifachen Schwingungen des SiO_4-Tetraeders werden die bei den meisten Silikaten auftretenden Reflexionsbanden zwischen 8 und 12 μ und zwischen 17 und 20 μ angenommen. Die erste hat eine verhältnismäßig konstante Lage und zeigt eine gesetzmäßige Verschiebung nach kleineren Wellen mit zunehmender Polymerisation. Die langwellige aktive Schwingung hat zwar keine so regelmäßige Lage und zeigt keine ausgesprochenen Gesetzmäßigkeiten, was übrigens auch bei den langwelligen aktiven Schwingungen der Karbonate und Sulfate der Fall ist[1]). Die Tatsache jedoch, daß sie bei fast allen Silikaten mit großer Regelmäßigkeit auftritt, zeigt, daß sie, wie schon in § 5 betont wurde, wahrscheinlich doch der SiO_4-Gruppe zuzuordnen ist und nicht einer äußeren Schwingung. Eine äußere Schwingung, die nicht nur mit der SiO_4-Gruppe, sondern auch mit den übrigen Bausteinen des Kristallgitters in Beziehung stünde, müßte sich ändern, wenn die Gitterbausteine sich ändern. Bei den von Schaefer und Schubert untersuchten Silikaten beispielsweise jedoch liegt diese Schwingung fast ohne Ausnahme bei 18 μ, obwohl die freien Valenzen der Tetraederketten von sehr verschiedenen Metallatomen abgesättigt werden (z. B. Enstatit: $Mg_2Si_2O_6$; Bronzit: $(Mg, Fe)_2Si_2O_6$; Jadeit: $NaAlSi_2O_6$; Rhodonit: $Mn_2Si_2O_6$). Die oft vielfache Aufspaltung der Bande zwischen 8 und 12 μ bedarf dann noch der Erklärung. Sie kann nur zum Teil durch die wahrscheinlich in allen Silikaten vorliegende Verzerrung der Tetraeder gedeutet werden. Es ist jedoch möglich, daß durch die Kopplung der Tetraeder bei der Polymerisation weitere Aufspaltungen auftreten. Die inaktive Schwingung, die der Pulsation entspricht, liegt wahrscheinlich zwischen diesen beiden Frequenzen. Wir möchten sie mit der bei Quarz, Beryll und Apophyllit (Ringstrukturen) beobachteten ultraroten Bande bei 12,5 μ identifizieren. Die Aktivierung der Pulsation durch die ringförmige Verknüpfung läßt sich leichter verstehen als die Aktivierung der Ellipsenschwingung auf einer Kugel um das Si-Atom. Die Lage der zweiten inaktiven Frequenz

[1]) Vgl. Schaefer-Matossi, Das ultrarote Spektrum.

ist noch nicht bekannt. Sie dürfte nach den obigen Überlegungen oberhalb 20 μ bzw. oberhalb der langwelligen aktiven dreifachen Schwingung liegen. Bei allen im Raman-Effekt untersuchten Silikaten liegen in dem vermuteten Gebiet (etwa zwischen 20 und 25 μ) ebenso wie beim Quarz starke Raman-Linien.

Es wurde versucht, diese Anordnung der Frequenzen dadurch zu prüfen, daß nach den Formeln von Dennison und Schaefer aus den beiden aktiven Frequenzen und der einen inaktiven die andere inaktive Frequenz berechnet wurde. Für die eine inaktive Frequenz, die Pulsation, wurde die oben angenommene Wellenlänge von 12,5 μ eingesetzt. Für die beiden aktiven Frequenzen wurden Werte genommen, die etwa denen des Quarzes bzw. höheren Polymerisationsstufen entsprechen, bei denen die 12,5 μ-Schwingung beobachtet wurde (9 μ, 19 μ). Tatsächlich ergibt sich dann die inaktive Doppelschwingung zu 22,5 μ (bzw. 36,6 als zweite Lösung der quadratischen Gleichung), d. h. ganz in der Nähe der schon erwähnten Raman-Linien. Dies entspricht durchaus unseren Erwartungen. (Übrigens sei noch bemerkt, daß auch in der Nähe von 36 μ Raman-Linien gefunden werden, doch dürfte der erste Wert der wahrscheinlichere sein.)

Wir stellen die Ergebnisse dieses Paragraphen in der folgenden Tabelle noch einmal zusammen:

Tabelle 5.

Die Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4.
(Bezeichnungen nach Cl. Schaefer)[1].

Bezeichnung		Ordnung nach Weiler	Ordnung auf Grund des UR.-Spektr.	Durch Dennison-Schaefersche Formel bestätigt
A	inaktiv	12,5 μ	20 μ	22,5 μ ber.
B	aktiv	9,5 μ	17 — 20 μ	19 μ angenommen
C	inaktiv (Pulsation)	16 — 20 μ	12,5 μ	12,5 μ „
D	aktiv	8,3 μ	8 — 11 μ	9 μ „

Auch mit der zweiten Auffassung läßt sich das kurzwellige ultrarote Spektrum des Quarzes in ein dem Weilerschen ähnliches Kombinationsschema einordnen, welches jedoch die Widersprüche im Weilerschen Schema vermeidet (siehe Tabelle 6).

[1]) Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930.

Tabelle 6.

Kombinationsfrequenzen.

$A = 460\ \text{cm}^{-1}$ (inaktiv)
$B = 507$ „ (aktiv)
$C = 800$ „ (inaktiv, im Quarz aktiviert)
$D_1 = 1062\ \text{cm}^{-1}$, $D_2 = 1086$ „, $D_3 = 1170$ „, $D_4 = 1208$ „ } aktiv.

$\lambda_{beob.}$ (μ)	$\nu_{beob.}$ (cm^{-1})	Intensität	Komb.	$\nu_{ber.}$ (cm^{-1})
6,65	1505	st	$A + D_1$	1522
			$3B$	1521
6,26	1600	st	$B + D_2$	1593
			$2C$	1600
6,00	1670	sw	$B + D_3$	1677
5,30	1888	st	$C + D_2$	1886
5,02	1996	m	$C + D_3$	1970
			$C + D_4$	2008
4,35	2300	m	$2D_3$	2340
4,10	2438	m	$2D_4$	2416
3,90	2564	sw	$B + 2D_1$	2631
			$A + 2D_1$	2686
3,54	2825	sw	$B + 2D_3$	2847
3,33	3000	sw	$C + 2D_2$	2972
3,18	3141	sw	$3D_1$	3186
3,00	3333	angedeutet	$3D_2$	3258
2,93	3418	„	$3D_3$	3510
2,71	3690	m	$3D_4$	3624
2,62	3820	angedeutet	$2C + 2D_2$	3772
2,51	3982	sw	$3D_3 + B$	4007
2,40	4168	sw	$3D_4 + B$	4131
			$4D_1$	4248

Viele Kombinationen überdecken einander; es sind in Tabelle 6 nur die aufgeführt, die aus Intensitätsgründen als die wahrscheinlichsten gelten müssen. Es treten keine Kombinationen auf, die nicht theoretisch zu erwarten sind. Von wichtigen Kombinationen fehlt nur $B + 2C$, die in ein Gebiet fällt, in dem einerseits noch Kombinationen zweiter Ordnung auftreten und das anderseits bisher nicht genauer untersucht wurde. Schwierig zu erklären sind die sehr schwachen Banden 3333 und 3418. Unter Berücksichtigung einer sicher vorhandenen Verstimmung dürfte die angegebene Deutung plausibel sein.

Im ganzen erscheint uns die hier vorgetragene Anordnung der Eigenfrequenzen als die einwandfreiere. Wir fassen die Gründe noch einmal zusammen:

1. Sie entspricht der Anordnung, die sich bei den übrigen XY_4-Gruppen bewährt hat.

2. Die vorliegenden Messungen sind mit ihr völlig im Einklang.

3. Sie läßt sich mit Hilfe der Dennison-Schaeferschen Formeln bestätigen.

Wir möchten aber betonen, daß es sicher noch eingehender Untersuchung bedarf, ehe das hier erneut zur Diskussion gestellte Problem eindeutig gelöst ist.

Unsere Auffassung läßt schließlich eine einfache Deutung der komplizierten Spektren von Phenakit und Beryll zu (vgl. § 5).

Wir hatten gesehen, daß man den Phenakit als ein räumliches Netz von SiO_4-Tetraedern und BeO_4-Tetraedern auffassen kann. Seine kurzwelligen Maxima bei 9,15, 9,62, und 9,86 μ können mit der Schwingung *D* des BeO_4-Tetraeders identifiziert werden, die in der üblichen Weise mehrfach aufgespalten ist. Die darauf folgenden Maxima bei 10,10, 10,47 und 10,94 μ sind der Schwingung *D* des SiO_4-Tetraeders zuzuordnen. Dafür spricht, daß diese drei letzten Maxima fast genau an derselben Stelle liegen und auch dasselbe Aussehen haben, wie die drei Maxima der Schwingung *D* der Gruppe SiO_4 des strukturell isomorphen Troostit, wie in Fig. 1 deutlich zu sehen ist. Wegen der größeren Masse der Si-Atome liegen natürlich die Schwingungen des SiO_4-Tetraeders bei längeren Wellen als die des BeO_4-Tetraeders. Der Troostit enthält zum Unterschied gegen den Phenakit statt des Berylliums die viel schwereren und dem Silicium „unähnlichen" Atome Zink und Mangan, so daß die SiO_4-Gruppe isoliert auftritt und die Schwingungen, an denen diese Metalle beteiligt sind, äußere Schwingungen im üblichen Sinne des Wortes sind und im langwelligen Ultrarot liegen dürften. Beim Phenakit folgt dann zwischen 12 und 16 μ eine Gruppe von Reflexionsmaximis, deren Zuordnung im einzelnen schwieriger ist. Die drei Maxima bei 13,46, 13,83 und 14,45 μ dürften der langwelligen aktiven Schwingung *B* der BeO_4-Gruppe angehören. Es ist zweifelhaft, ob das Maximum bei 12,68 μ auch dieser Schwingung zuzuschreiben ist, oder ob es sich hier wieder wie bei der an derselben Stelle liegenden Schwingung des Quarzes um die aktivierte Eigenschwingung *C*, die Pulsation, des SiO_4-Tetraeders handelt. Wir halten das letztere für wahrscheinlicher, ohne es jedoch genauer begründen zu können. Die Maxima bei 16,70 und 17,40 μ dürften die langwellige aktive Eigenschwingung *B* des SiO_4-Tetraeders sein. Auch bei Troostit finden wir sie daher an derselben Stelle.

Nach diesen Überlegungen wird es verständlich, warum die kristallographisch isomorphen Mineralien Phenakit und Troostit optisch auseinanderfallen.

Im Beryll sind 6-Ringe von SiO_4-Tetraedern räumlich verknüpft durch AlO_6-Oktaeder und BeO_4-Tetraeder. Die Bande bei 8,10 μ könnte wieder als die Schwingung D des BeO_4-Tetraeders aufgefaßt werden. Die beiden Maxima bei 9,74 und 10,28 μ gehören wieder der Schwingung D des SiO_4-Tetraeders an. Bei 12,5 μ läge dann die schon erwähnte aktivierte inaktive Schwingung C des SiO_4-Tetraeders. Die beiden Maxima bei 14,50 und 16,55 μ sind nicht eindeutig identifizierbar. Wir halten es für wahrscheinlich, daß das Maximum bei 14,50 μ die früher dem AlO_6-Oktaeder zugeschriebene „Mittelbande" ist. Bei 16,55 μ läge dann die Schwingung B des BeO_4-Tetraeders. Jedoch könnte auch die umgekehrte Zuordnung möglich sein. Die langwelligen Maxima bei 18,70 und 20,20 μ sind wieder die Schwingung B des SiO_4-Tetraeders. Unsere Auffassung der Anordnung der Eigenfrequenzen läßt also das auf den ersten Blick völlig undurchsichtige, komplizierte Spektrum des Berylls doch wenigstens in den Grundzügen verständlich erscheinen. Daß beim Phenakit und beim Beryll die einander entsprechenden Maxima verschiedenes Aussehen und verschiedene Lage haben, läßt sich leicht aus dem durchaus verschiedenen Aufbau der beiden Mineralien verstehen. Die Spektren der übrigen Silikate zeigen ja mit aller Deutlichkeit, wie groß der Einfluß der Struktur auf die Eigenschwingungen ist.

§ 7. Gesichtspunkte für die weitere Untersuchung. Offensichtlich bedarf das ultrarote Spektrum der Silikate noch weiterer eingehender Untersuchungen, und zwar wäre ihre Durchführung nach drei verschiedenen Richtungen empfehlenswert.

1. Zur Prüfung und Vervollständigung der vorliegenden Arbeit, besonders der in § 5 angewandten Methoden bei der Besprechung der Reflexionsspektren, wäre die Untersuchung einer weiteren Zahl von Silikaten nach Art der bisherigen Messungen erforderlich. Die Messungen müssen bis mindestens 30 μ ausgedehnt werden.

2. Zur exakten Festlegung und Unterscheidung der einzelnen Maxima wäre eine Untersuchung der wichtigeren Silikate in polarisiertem Lichte erforderlich.

3. Ein wesentlicher Schritt jedoch zur Klärung der Verhältnisse bei den Eigenschwingungen der SiO_4-Gruppe wäre die Untersuchung möglichst zahlreicher Silikate mit Hilfe der Raman-Analyse, um die inaktiven Frequenzen festzustellen. Da die Silikate selten klare Mineralien sind, ergeben sich hier die größten Schwierigkeiten, wie die bisherige Erfahrung bestätigt. Doch könnten eventuell auch Messungen an Flüssig-

keiten nach Art der Weilerschen oder an künstlichen Kristallen (etwa erstarrter Ester) von bekannter Struktur hier zum Ziele führen.

§ 8. Zusammenfassung. Es werden die Ergebnisse von Reflexionsmessungen im ultraroten Spektrum von Silikaten mitgeteilt. Zwei regelmäßig wiederkehrende Reflexionsbanden zwischen 8 und 12 μ und 17 und 20 μ lassen sich der Gruppe SiO_4 bzw. ihren Polymerisationen zuordnen. Eine „Mittelbande" zwischen 14 und 18 μ, die bei einzelnen Silikaten auftritt, kann auf andere Koordinationspolyeder (AlO_6, BeO_4) zurückgeführt werden. Die kurzwellige Bande zwischen 8 und 12 μ, die der Gruppe SiO_4 zugeschrieben wird, zeigt mit steigender Verknüpfung der SiO_4-Tetraeder eine Verschiebung nach kürzeren Wellen.

Bei den Strukturen mit ringförmiger Verknüpfung (Quarz, Beryll und Apophyllit) tritt eine neue Reflexionsstelle bei 12,5 μ auf, die möglicherweise einer aktivierten inaktiven Eigenschwingung (Pulsation) zuzuschreiben ist.

Die Anordnung der vier auf Grund der Tetraederstruktur anzunehmenden Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4 wird unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Weiler diskutiert. Es zeigt sich, daß außer der Weilerschen Anordnung eine zweite möglich ist, die nach den bisherigen Erfahrungen bei XY_4-Tetraedern für die wahrscheinlichere gehalten wird.

Es werden Ausblicke auf die weiteren Untersuchungen gegeben, die zur Klärung der noch offenstehenden Fragen dienen könnten.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, im März 1934.

Die Kernschwingungsbande des festen und flüssigen Chlorwasserstoffs zwischen 20° abs. und 160° abs.

Von **G. Hettner** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1934.)

Die früher am festen HCl bei 3,7 μ aufgefundene Bande wird in einem erweiterten Temperaturbereich untersucht. Es ergibt sich bei der Flüssigkeit und bei der β-Form des festen Zustandes eine einfache Bande, während der α-Form in einem weiten Temperaturbereich eine Doppelbande zugehört. Der Übergang der schon früher bei 20° abs. gemessenen unsymmetrischen Bande in diese Doppelbande wird bei etwa 38° abs. aufgefunden. Messungen der Dielektrizitätskonstante ergeben 4,7 für die α-Form, 14,6 für die β-Form.

Vor einiger Zeit habe ich über Messungen berichtet[1]), die sich auf eine von mir aufgefundene, in der Gegend von 3,7 μ liegende Doppelbande des festen Chlorwasserstoffs bezogen. Diese Messungen waren insofern noch unvollständig, als sie nur bei zwei bestimmten Temperaturen (20 und 87° abs.) angestellt werden konnten, und ferner eine ganz einwandfreie Trennung von Absorptions- und Reflexionsvermögen der untersuchten Schichten nicht möglich war. Diese Beschränkung der Messungen war durch das damals benutzte Absorptionsgefäß bedingt. Es erschien nun aus zwei Gründen wünschenswert, die Messungen auf andere Temperaturen auszudehnen. Erstens war das Aussehen der Absorptionsbande bei den beiden genannten Temperaturen so verschieden, daß Messungen bei Zwischentemperaturen einige Aufklärung versprachen, zweitens besitzt HCl bei 98,8° abs. einen kristallographischen Umwandlungspunkt, so daß das Verhalten der Bande an dieser Stelle und oberhalb derselben von größtem Interesse war. Dieser Umwandlungspunkt ist bei Messungen der Molwärme durch A. Eucken und E. Karwat[2]) aufgefunden worden. Die Kristallstruktur ist für beide Modifikationen von F. Simon und C. v. Simson[3]) untersucht worden: die oberhalb von 98,8° stabile β-Form ergab sich als kubisch-flächenzentriert, von der unterhalb 98,8° stabilen α-Form ließ sich nur feststellen, daß sie von viel geringerer Symmetrie ist.

Aus den genannten Gründen wurde ein Absorptionsgefäß konstruiert, das die Untersuchung der Durchlässigkeit dünner Schichten kondensierter Gase bei beliebigen Temperaturen in demjenigen Bereich gestattet, in dem der Dampfdruck der Schicht nicht allzu hoch ist. Fig. 1 zeigt einen Schnitt

---

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **78**, 141, 1932; im folgenden als l. c. bezeichnet. — [2]) A. Eucken u. E. Karwat, ZS. f. phys. Chem. **112**, 467, 1924. — [3]) F. Simon u. Cl. v. Simson, ZS. f. Phys. **21**, 168, 1924.

durch das Gefäß: An das unten verjüngte Glasrohr G ist ein Kupferrohr K von etwa 20 mm Durchmesser angeschmolzen, dessen oberer Teil möglichst dünnwandig gehalten ist. In das untere Ende wird vakuumdicht eine 5 mm starke Kupferscheibe S eingelötet, deren obere Fläche plangeschliffen und poliert ist. In einen Ansatz der Scheibe läßt sich von unten eine 5 mm starke Messingstange St einschrauben. Das Glasstück G ist oben mit einem Flansch versehen, auf den eine für die Strahlung durchlässige Platte, in diesem Falle aus geschmolzenem Quarz, aufgekittet wird. Die Stange St taucht in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft, flüssigem Wasserstoff oder einem anderen Kältebad ein, und es läßt sich dann durch die Höhe des Flüssigkeitsniveaus die Temperatur der Kupferscheibe kontinuierlich regulieren. Zur Messung dieser Temperatur waren an die Scheibe ein Konstantan- und ein Kupferdraht angelötet, die als Thermoelement dienten.

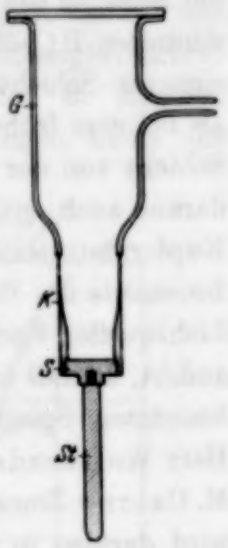


Fig. 1.
Absorptionsgefäß.

Die Eichung dieses Thermoelementes geschah empirisch: der Siedepunkt des Wassers, die Temperatur eines Kohlensäure-Äther-Gemisches, der Umwandlungspunkt von HCl und der Siedepunkt von Wasserstoff wurden als Fixpunkte benutzt. Da besonders beim Siedepunkt des Wasserstoffs ein völliger Temperaturausgleich nicht gewährleistet war und die Entfernung der Fixpunkte voneinander beträchtlich ist, sind die Temperaturangaben nur als ungefähre Werte zu betrachten. Doch schien für den vorliegenden Zweck eine genauere Temperaturmessung zunächst nicht erforderlich. Um die Einstellung des Niveaus des Kältebades in einfacher Weise zu ermöglichen, wurde das Dewar-Gefäß auf ein Tischchen gestellt, dessen Höhe mit Hilfe eines Schneckentriebes verstellt werden konnte. Bei den Messungen mit flüssigem Wasserstoff dagegen wurde das Dewar-Gefäß mit einer Gummischeibe abgedichtet, durch die das Kupferrohr K durchgeführt war, um den verdampfenden Wasserstoff zur Vermeidung von Explosionsgefahr aus dem Zimmer ins Freie leiten zu können. Die Temperatur konnte daher nicht ganz konstant gehalten werden, sondern es wurde bei langsam steigender Temperatur entsprechend dem Absinken des Niveaus durch Verdampfung des Wasserstoffs gemessen und nach einiger Zeit wieder Wasserstoff nachgefüllt.

Durch ein an dem Glasgefäß G angebrachtes Ansatzrohr wird eine geeignete Menge des zu untersuchenden Gases zugeführt, die sich bei hinreichend tiefer Temperatur des Kupferspiegels S auf diesem kondensiert. Die

von oben einfallende Strahlung wird an dem Kupferspiegel reflektiert und durchsetzt also die Schicht zweimal. Über dem Absorptionsgefäß waren zwei Planspiegel unter nahezu 45° gegen die Verschlußplatte angebracht, so daß die horizontal einfallende Strahlung nach Durchlaufen des Apparates wieder horizontal austrat. Es wurde in der Nähe des Kupferspiegels ein Bild des Spektrometerspaltes erzeugt. Dann war der Querschnitt des Strahlenbündels genügend klein, so daß die Strahlung das Absorptionsgefäß ohne wesentlichen Verlust durch Abblendung durchlief.

Das Absorptionsgefäß stand in derselben Weise, wie das früher benutzte, mit der Pumpe und mit dem Vorratsgefäß für das HCl in Verbindung. Auch die Messung des Druckes der zum Einlassen in das Absorptionsgefäß bestimmten HCl-Menge geschah ebenso wie damals. Die zur Erzeugung geeigneter Schichten erforderlichen Gasmengen waren wesentlich geringer als bei dem früheren Gefäß, was natürlich zum Teil daran lag, daß hier die Schicht von der Strahlung zweimal durchsetzt wurde. Doch konnte man daraus auch entnehmen, daß die HCl-Schicht sich hauptsächlich auf der Kupferplatte bildete und sich keine sehr wesentlichen Gasmengen auf der Innenseite des Rohres *K* niederschlugen. Die übrigen Teile der Apparatur, Lichtquelle, Spektrometer und Strahlungsmeßinstrument waren unverändert, so daß auf die frühere Beschreibung verwiesen werden kann. Die benutzten Spiegel waren nicht versilbert, wie üblich, sondern verzinnt. Herr Woltersdorf hatte im hiesigen Institut auf Veranlassung von Herrn M. Czerny Zinnspiegel durch Verdampfen im Hochvakuum hergestellt und wird darüber in seiner Dissertation berichten. Er war so freundlich, mir seine günstigen Erfahrungen über die Haltbarkeit dieser Spiegel mitzuteilen und mir seine Bedampfungsapparatur zur Verfügung zu stellen. In der Tat konnte nach anderthalb Jahren an den ungeschützt aufgestellten Spiegeln keine wesentliche Veränderung festgestellt werden.

Zunächst wurden die Durchlässigkeitsmessungen bei der Temperatur der flüssigen Luft wiederholt. Damit der Kupferspiegel diese Temperatur annahm, mußte er in die flüssige Luft eintauchen. Fig. 2 zeigt eine der Kurven. Sie wurde mit einer HCl-Menge erhalten, die bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur ein Volumen von 0,07 cm³ hat. Unter der Annahme, daß die Kupferplatte und nur diese gleichmäßig bedeckt war, ergibt dies eine Schichtdicke von 0,23 μ. Die Kurve hat im wesentlichen dasselbe Aussehen wie die mit dem früheren Absorptionsgefäß bei derselben Temperatur aufgenommenen Kurven, von denen die Fig. 3 der damaligen Arbeit (l. c.) ein Beispiel zeigt. Diese Übereinstimmung war aus folgendem Grunde nicht unbedingt zu erwarten. Damals wurde die durch zwei HCl-

Schichten durchgelassene Strahlung gemessen. Diese Strahlung entstand, streng genommen, durch Interferenz der direkt durchgehenden und derjenigen Strahlung, die eine gerade Zahl von Reflexionen an den Oberflächen der Schichten erfahren hat. Bei der jetzigen Anordnung dagegen liegt die Sache anders. Nimmt man die Kupferplatte als vollkommenen Spiegel an, so entsteht die durchgelassene Strahlung durch Interferenz der zweimal durch die Schicht gehenden Strahlung mit derjenigen, die eine Reflexion an der Außenseite der freien HCl-Oberfläche oder eine beliebige Zahl von Reflexionen an der Innenseite dieser Oberfläche erfährt. Wenn nun die reflektierte Strahlung überhaupt den Verlauf der Durchlässigkeitskurve wesentlich beeinflußte, so könnten die beiden Anordnungen nicht die

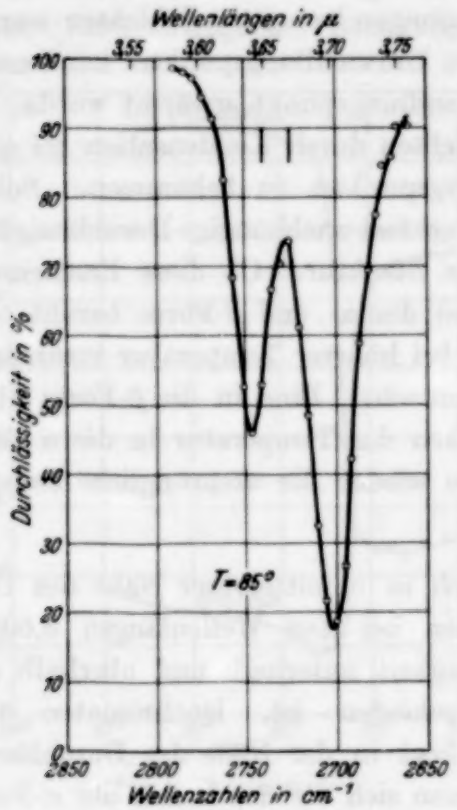


Fig. 2. Festes HCl, α-Form.

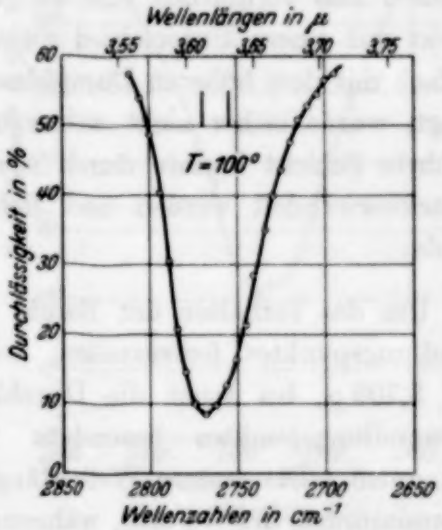


Fig. 3. Festes HCl, β-Form.

gleichen Durchlässigkeitskurven ergeben. Besonders deutlich sieht man das, wenn man diejenige Strahlung, die mehr als einmal reflektiert worden ist, vernachlässigt, was bei der hohen Absorption der Schicht sicherlich erlaubt ist. Dann wird bei der ersten Anordnung die direkt durchgehende vermindert um die reflektierte Strahlung, bei der zweiten Anordnung die direkt durchgehende vermehrt um die reflektierte Strahlung gemessen. Die Übereinstimmung der mit beiden Apparaten erhaltenen Kurven beweist also die Richtigkeit der schon damals ausgesprochenen Vermutung, daß ihr Verlauf im wesentlichen auf Absorption im Innern der Schicht beruht.

Die folgenden Messungen bezogen sich auf höhere Temperaturen. Wenn das Niveau der flüssigen Luft erniedrigt wurde, so daß ein Teil der Messingstange herausragte, stieg die Temperatur des Kupferspiegels um etwa 15° pro Zentimeter Abstand zwischen ihm und dem Niveau.

Es wurden zunächst Messungen bei 99 bis 107° abs. angestellt; diese Temperaturen liegen bereits oberhalb des Umwandlungspunktes. Fig. 3 zeigt eine bei 100° erhaltene Kurve. Die Bande ist völlig verändert, die Zweiteilung ist nicht mehr vorhanden, außerdem ist sie nach kürzeren Wellen verschoben. Die bei diesen Messungen benutzten Schichten wurden erhalten, indem das HCl unterhalb des Umwandlungspunktes kondensiert und die Schicht dann über den Umwandlungspunkt erwärmt wurde. Es gelang nämlich nicht, brauchbare Schichten durch Kondensation bei einer Temperatur oberhalb des Umwandlungspunktes zu bekommen. Solche Schichten zeigten eine von der Wellenlänge fast unabhängige Durchlässigkeit, besaßen also vermutlich eine zu grobe Struktur. Ob diese Erscheinung direkt auf einem Unterschied zwischen der α- und β-Form beruht oder einfach mit dem höheren Dampfdruck bei höherer Temperatur zusammenhängt, wurde bisher nicht weiter untersucht. Eine in die β-Form übergeführte Schicht konnte durch Absenken der Temperatur in die α-Form zurückverwandelt werden und lieferte wieder die ursprüngliche Doppelbande.

Um das Verhalten der Bande auch in unmittelbarer Nähe des Umwandlungspunktes festzustellen, wurden bei den Wellenlängen 3,601 μ und 3,703 μ, bei denen die Durchlässigkeit unterhalb und oberhalb des Umwandlungspunktes besonders verschieden ist, Isochromaten aufgenommen. Die erstere Wellenlänge liegt in der Nähe des Durchlässigkeitsminimums der β-Form, während man sich bei der Bande der α-Form in der Nähe ihres Fußes auf der kurzwelligen Seite befindet. Die zweite Wellenlänge bezeichnet ungefähr das langwellige Minimum der α-Form und liegt auf dem langwelligen Anstieg der Bande der β-Form. Mit steigender Temperatur war also bei diesen Wellenlängen eine starke Abnahme bzw. eine starke Zunahme der Durchlässigkeit zu erwarten. Das Ergebnis der Messungen ist in Fig. 4 aufgetragen. Die Änderung der Durchlässigkeit erfolgt ziemlich plötzlich in der Nähe des Umwandlungspunktes in einem Intervall von 2 bis 3°. Es ist aber durchaus möglich, daß der Übergang in Wirklichkeit noch wesentlich schneller verläuft, da innerhalb der Schicht kleine Temperaturdifferenzen bestehen können. Oberhalb etwa 107° nahm die Durchlässigkeit bei beiden Wellenlängen erst langsam,

dann immer schneller zu, was einfach darauf zurückzuführen ist, daß oberhalb dieser Temperatur die Schichtdicke merklich abnimmt. Der Sättigungsdruck des HCl erreicht hier die Größenordnung von einigen hundertstel Millimetern und da die Schicht an ein Volumen von etwa 100 cm³ grenzt, sind die verdampfenden HCl-Mengen nicht mehr klein gegen die kondensierte Menge, die, auf Atmosphärendruck und Zimmertemperatur bezogen, von der Größenordnung 0,1 cm³ ist.

Es wurde nun versucht, den Chlorwasserstoff im flüssigen Zustand zu untersuchen. Dies war mit folgender Schwierigkeit verknüpft. Beim Tripelpunkt (159°) beträgt der Sättigungsdruck 103 mm und steigt pro Grad

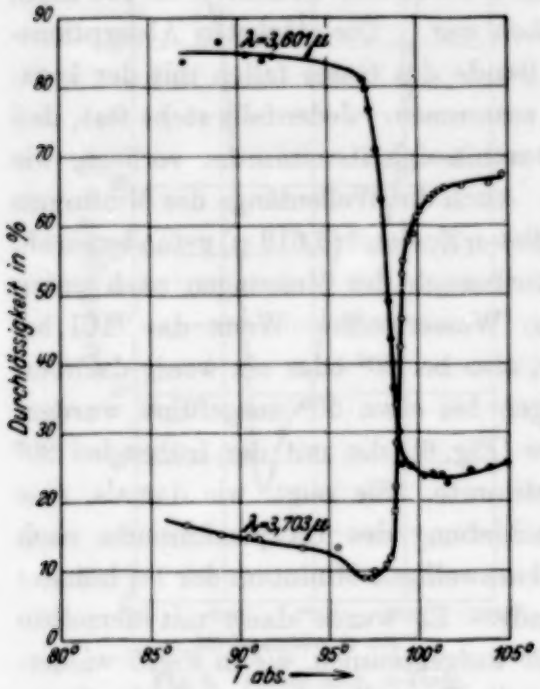


Fig. 4. Isochromaten.

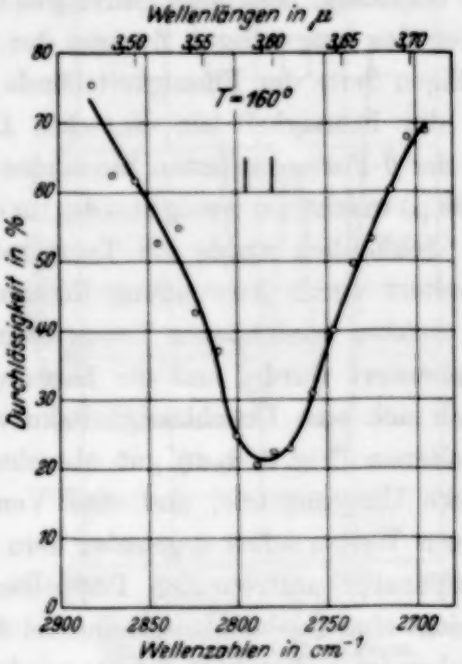


Fig. 5. Flüssiges HCl.

um etwa 12 mm. Wenn nun die Schichtdicke sich während der Messungen nicht merklich ändern soll, so muß der Dampfdruck bis auf einige hundertstel Millimeter konstant gehalten werden, und das erfordert eine Temperaturkonstanz, die nicht ohne weiteres zu erzielen ist. Um trotzdem mit dem einmal vorhandenen Absorptionsgefäß die Flüssigkeit untersuchen zu können, wurde folgender Weg eingeschlagen: Auf das obere Ende der Messingstange *St* (Fig. 1) wurde eine Heizspirale gewickelt, durch die ein fein regulierbarer Strom geschickt werden konnte. Es wurde dann HCl bis zu einem Druck von etwa 110 mm in das Absorptionsgefäß eingelassen und durch flüssige Luft und Gegenheizen eine Temperatur hergestellt, bei

der sich ein kleiner Teil der HCl-Menge verflüssigte, so daß eine Flüssigkeitsschicht von geeigneter Dicke entstand. Es wurde dann die Durchlässigkeit der Schicht für eine bestimmte Wellenlänge als Kriterium für ihre Dicke benutzt, und vor und nach jedem Meßpunkt der Radiometerausschlag für diese Wellenlänge kontrolliert. Nur wenn diese beiden Ausschläge nahezu den ursprünglichen Wert ergaben, wurde der Meßpunkt benutzt und entsprechend dem Mittel dieser Ausschläge korrigiert. Fig. 5 zeigt die erhaltene Kurve. Die Abweichungen der Meßpunkte von einer glatten Kurve rühren im wesentlichen nicht von den Ungenauigkeiten des Meßverfahrens her, sondern beruhen auf der Absorption der im Strahlengang befindlichen Schicht von gasförmigem HCl (Länge: 2×11 cm, Druck: über 100 mm), die bei diesen Messungen unvermeidlich war. Die stärksten Absorptionslinien des langwelligen Zweiges der Bande des Gases fallen mit der kurzwelligen Seite der Flüssigkeitsbande zusammen. Jedenfalls steht fest, daß bei der Flüssigkeit ein einfaches Durchlässigkeitsminimum vorliegt, wie bei der β-Form des festen Zustandes. Auch die Wellenlänge des Minimums (3,59 μ) weicht nur wenig von der für diesen Zustand (3,613 μ) gefundenen ab.

Schließlich wurde der Temperaturbereich der Messungen nach unten erweitert durch Anwendung flüssigen Wasserstoffs. Wenn das HCl bei der tiefsten erreichbaren Temperatur, also bei 20^0 oder ein wenig darüber, kondensiert wurde, und die Messungen bei etwa 30^0 ausgeführt wurden, ergab sich eine Durchlässigkeitskurve (Fig. 6), die mit der früher bei 20^0 erhaltenen (Fig. 5, l. c.) gut übereinstimmte. Sie zeigt, wie damals, eine starke Unsymmetrie, und eine Verschiebung des Hauptminimums nach kurzen Wellen selbst gegenüber dem kurzwelligen Minimum der bei höherer Temperatur auftretenden Doppelbande. Es wurde dann mit derselben Schicht eine Beobachtungsreihe bei 43^0 aufgenommen, die in Fig. 7 wiedergegeben ist. Hier tritt bereits wieder die Doppelbande auf, die in ihrem Aussehen der bei 85^0 erhaltenen Bande sehr ähnlich ist.

Auch bei höherer Temperatur (etwa 70^0) gebildete Schichten ergaben bei dieser und bei tieferen Temperaturen die Doppelbande. Auch als diese Schichten auf 30^0 abgekühlt wurden, blieb die Doppelbande erhalten. Es gelang also nur bei steigender Temperatur die Überführung der Bande von der Form der Fig. 6 in die Doppelbande, nicht bei sinkender Temperatur der umgekehrte Übergang. Diese Erscheinung konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Es könnte sein, daß der Vorgang eine Art Hysteresis besitzt und daß die tiefste hier erreichte Temperatur zur Umwandlung noch nicht genügte. Um nun den Übergang zwischen beiden Formen der Bande der α-Modifikation genauer zu verfolgen, wurden Isochromaten aufgenommen,

und zwar wieder bei 3,601 μ und bei 3,703 μ. Die erstere Wellenlänge entspricht bei tieferer Temperatur dem Minimum und liegt bei hoher Temperatur auf dem kurzwelligen Anstieg, die zweite entspricht bei hoher Temperatur ungefähr dem langwelligen Minimum, das bei tiefer Temperatur nur noch leicht angedeutet ist. Fig. 8 zeigt die Kurven. Man sieht, daß der Übergang sich in einem Bereich von wenigen Graden (37 bis 40°) vollzieht.

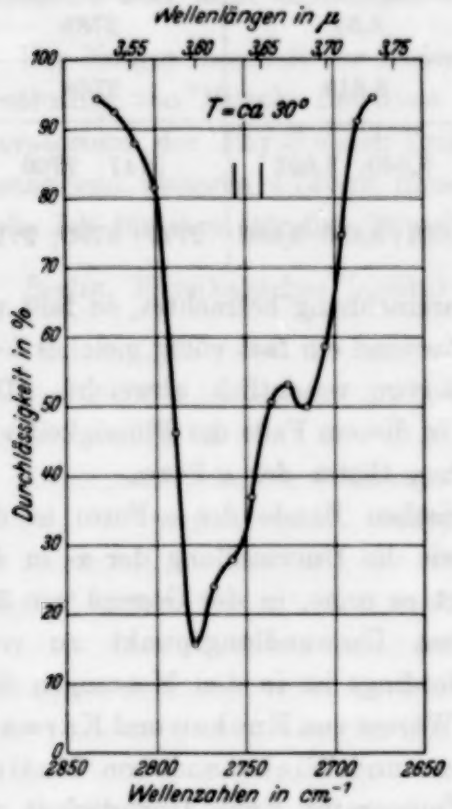


Fig. 6. Festes HCl, α-Form.

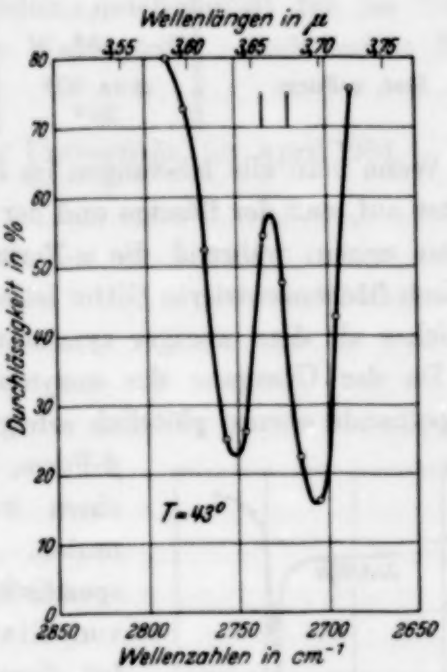


Fig. 7. Festes HCl, α-Form.

In der folgenden Tabelle sind die Wellenlängen und Wellenzahlen der Durchlässigkeitsminima der verschiedenen Phasen des HCl zusammengestellt.

Die übrigen Teile des mit der Apparatur zugänglichen Spektralgebietes (sichtbares Gebiet bis 4,2 μ) wurden für die β-Form des festen Zustandes und für den flüssigen Zustand ebenfalls genau untersucht. Ebensowenig, wie in der früheren Arbeit für die α-Modifikation, wurde irgendeine selektive Absorption beobachtet. Im besonderen konnte keine Oberschwingung aufgefunden werden. Die in der früheren Arbeit erwähnte nach kurzen Wellen hin ansteigende Streuung der α-Form war bei der β-Form und der Flüssigkeit

nicht vorhanden; diese erwiesen sich vielmehr zu beiden Seiten der Bande auch in sehr dicken Schichten als fast völlig durchlässig.

Phase	Abs. Temperatur	Wellenlänge in μ	Wellenzahl in cm^{-1}
gasförmig (Linien zu beiden Seiten der Bandenmitte)	etwa 290°	3,439; 3,490	2906; 2865
flüssig	160°	3,59	2785
fest, β-Form	100°	3,613	2768
fest, α-Form	85°	3,640; 3,693	2747; 2708
	43°		
	etwa 30°	3,601; 3,630; 3,680	2777; 2755; 2717
	20°		

Wenn man alle Messungen im Zusammenhang betrachtet, so fällt zunächst auf, daß der flüssige und der β-Zustand ein fast völlig gleiches Verhalten zeigen, während die α-Form hiervon wesentlich abweicht. Das kubisch-flächenzentrierte Gitter ist also in diesem Falle der Flüssigkeit viel ähnlicher als dem weniger symmetrischen Gitter der α-Form.

Da der Übergang der unsymmetrischen Bande der α-Form in die Doppelbande ebenso plötzlich erfolgt, wie die Umwandlung der α- in die β-Form, liegt es nahe, in der Gegend von 38° einen zweiten Umwandlungspunkt zu vermuten. Allerdings ist in den Messungen der spezifischen Wärme von Eucken und Karwat, von Giauque und Wiebe und von Clusius bei dieser Temperatur keine Unstetigkeit zu bemerken. Beim Vergleich der unsymmetrischen Bande (Fig. 6) mit der Doppelbande (Fig. 2 und 7) gewinnt man den Eindruck, daß die unsymmetrische Bande aus einer ziemlich scharfen Bande bei 3,60 μ besteht, über die sich ein Rest der Doppelbande lagert. Denn die kleinen Nebenminima, die die unsymmetrische Bande bei 30° besitzt, und die auch bei 20° noch angedeutet sind, fallen nahezu mit den Minima der Doppelbande zusammen. Dann wäre also bei tiefer Temperatur hauptsächlich wieder eine einfache Bande bei 3,60 μ vorhanden, wie bei der β-Form und der Flüssigkeit.

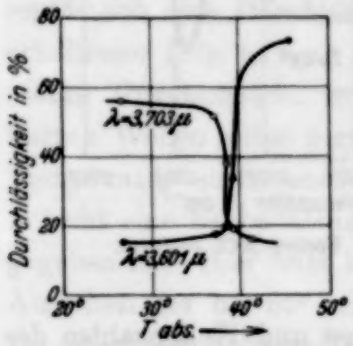


Fig. 8. Isochromaten.

Weitere Aufklärung ist von Messungen der Dielektrizitätskonstanten des festen Chlorwasserstoffs zu erwarten, mit denen ich augenblicklich be-

schäftigt bin. Sie haben bisher ergeben, daß die Dielektrizitätskonstante des festen HCl beim Umwandlungspunkt bei 98,8° ihren Wert stark ändert. Für die α-Form ergab sich der Wert 4,7, für die β-Form dagegen der Wert 14,6 für 500 Perioden pro Sekunde. Beide Werte sind, da die lückenlose Füllung des Kondensators mit dem festen HCl nicht vollständig gewährleistet war, vielleicht nur untere Grenzen. Ich hoffe demnächst über diese Messungen berichten zu können.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft habe ich wieder für Gewährung von Mitteln für diese Arbeit zu danken, sowie dem Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für die Überlassung von weiteren 4 Litern flüssigen Wasserstoffs. Auch meiner Frau danke ich für ihre ständige Mitarbeit.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, im April 1934.

Über ein Additionstheorem der Kugelfunktionen und seine Anwendung auf die Richtungsquantisierung der Atome.

Von **H. Hönl** in Stuttgart.

(Eingegangen am 6. April 1934.)

Es wird ein Additionstheorem der Kugelfunktionen abgeleitet, das eine Verallgemeinerung des bekannten Additionstheorems für die zonalen Kugelfunktionen darstellt. Dieses Theorem wird auf das Problem der Einstellung der Atome im (schwachen) Magnetfeld angewandt.

1. W. Heisenberg stellt in seinen „Physikalischen Prinzipien der Quantentheorie“[1]) ein Gedankenexperiment folgender Art an. Ein natürlicher (unpolarisierter) Stern-Gerlachscher Atomstrahl werde durch ein erstes inhomogenes Magnetfeld H_1 geschickt, in welchem er in $2j+1$ Strahlen aufspaltet, falls sich alle Atome in demselben Zustand mit der inneren Quantenzahl j befinden. Wird von diesen Strahlen ein Strahl mit der magnetischen Quantenzahl m ausgeblendet und durch ein zweites inhomogenes Magnetfeld H_2 von anderer räumlicher Orientierung hindurchgeschickt, so tritt im allgemeinen wieder eine Aufspaltung in $2j+1$ neue Strahlen auf. Es erhebt sich die prinzipiell wichtige Frage nach der Wahrscheinlichkeit, ein Atom nach Durchqueren des zweiten Feldes in einem bestimmten magnetischen Zustand m' anzutreffen. Diese Frage läßt sich in einem gleich zu erörternden Grenzfalle auf rein gruppentheoretischem Wege beantworten und ist von P. Güttinger[2]) sowohl für diesen Grenzfall als auch unter der speziellen Annahme eines magnetischen Drehfeldes (am Orte des Atoms) ausführlich diskutiert worden.

Nehmen wir an, daß die Änderung der Feldorientierung so plötzlich erfolgt, daß das Atom während des Überganges keine merkliche Larmorpräzession ausführt, so muß auch eine plötzliche Änderung seiner „Einstellung“ zum Felde erfolgen. Die Beschreibung dieses nichtadiabatischen Vorganges bildete für die ältere Quantentheorie eine unüberwindliche Schwierigkeit[3]). Die Quantenmechanik aber, welche auf das zu sehr ins

---

[1]) Erschienen bei S. Hirzel, Leipzig 1930, S. 45. Wir weichen in den Einzelheiten von Heisenberg allerdings wesentlich ab. — [2]) P. Güttinger, ZS. f. Phys. **73**, 169, 1931. — [3]) Vgl. A. Einstein u. P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **11**, 31, 1922. Im entgegengesetzten Grenzfall einer langsam veränderlichen Feldorientierung (Präzessionsfrequenz klein gegen Frequenz des Drehfeldes) kann nach dem Ehrenfestschen Adiabatenprinzip keine weitere Aufspaltung des Atomstrahls stattfinden.

einzelne gehende Bild eines um die augenblickliche Feldrichtung präzedierenden Vektors des Impulsmomentes verzichtet, löst die Schwierigkeit dadurch, daß sie die Atome im Limes $H \to 0$ gewissermaßen als nach verschiedenen Richtungen gleichzeitig quantisiert betrachtet. Es kommt nur darauf an, das der jeweiligen Feldrichtung angepaßte vollständige Orthogonalsystem von Eigenfunktionen zu bestimmen und einen gewissen Zustand j, m des Atoms als Überlagerungen von Zuständen j, m' in bezug auf die neue Richtung aufzufassen (Diracsches Überlagerungsprinzip). Die Verwirklichung des beschriebenen Gedankenexperimentes würde nicht nur, wie der einfachere Stern-Gerlachsche Versuch, die Existenz von richtungsquantisierten Atomen, sondern zugleich, ähnlich wie die Auswahl- und Intensitätsregeln beim Zeeman-Effekt, die inneren Eigenschaften der durch die Gesetzmäßigkeiten der Drehgruppe beherrschten Einstellung der Atome im Magnetfeld dartun. Tatsächlich ist es Frisch und Segré[1]) durch eine sinnreiche experimentelle Anordnung gelungen, Kaliumatome (Grundzustand, $j = {}^1/_2$) durch verhältnismäßig rasch veränderliche Magnetfelder hindurchzuschicken und dabei der Erwartung entsprechende Umklappvorgänge von $m = +{}^1/_2$ in $m' = -{}^1/_2$ festzustellen.

Wenn wir hier auf das von Güttinger behandelte Problem nochmals zurückkommen, so mag dies dadurch gerechtfertigt sein, daß wir zeigen, daß man auf die „Darstellung der dreidimensionalen reinen Drehgruppe" auch auf „elementarem" Wege, d. h. ohne Heranziehung gruppentheoretischer Methoden geführt wird. Es handelt sich dabei um die Aufstellung eines Additionstheorems für Kugelfunktionen, das die Verallgemeinerung des bekannten Additionstheorems für die zonalen (Legendreschen) Kugelfunktionen darstellt und das auch unabhängig von dem speziellen physikalischen Problem der Richtungsquantisierung Interesse beanspruchen dürfte. Dieses Theorem ist, wie sich zeigt, in der mathematischen und physikalischen Literatur über die Darstellung der dreidimensionalen reinen Drehgruppe zwar längst vorgebildet[2]), aber anscheinend niemals als Satz über Kugelfunktionen ausgesprochen worden. Es ist nur natürlich, wenn der mit der Gruppentheorie vertraute Leser in den folgenden Ausführungen entsprechende gruppentheoretische Entwicklungen wiedererkennen wird.

---

[1]) R. Frisch u. E. Segré, ZS. f. Phys. **80**, 610, 1933; siehe auch E. T. Phipps u. O. Stern, ebenda **73**, 185, 1931, sowie die Rechnungen von E. Majorana, Nuovo Cim. **9**, 43, 1932. — [2]) Vgl. I. Schur, Berl. Ber. 1924, S. 189, 297, 346; H. Weyl, ebenda, S. 337; sowie die Lehrbücher von H. Weyl, E. Wigner und B. L. van der Waerden über Gruppentheorie u. Quantenmechanik.

2. Geht man von der skalaren (spinfreien) Schrödingergleichung für das Zweikörperproblem Kern—Elektron aus, so möge die einem ausgeblendeten Atomstrahl entsprechende Wellentunktion ψ durch

$$\psi = \psi_{nlm} = f_m(\mathfrak{R}) \cdot R_{nl}(r)\, P_l^m(\cos\Theta)\, e^{i m \Phi} \tag{1}$$

dargestellt werden, wobei $\mathfrak{R}$ die Schwerpunktskoordinaten des Atoms, r, Θ, Φ die auf den Kern bezogenen Polarkoordinaten des Elektrons (Relativkoordinaten) sein mögen; n, l, m haben die gewöhnliche Bedeutung. Der Faktor $f_m(\mathfrak{R})$ bringt zum Ausdruck, daß die Strahlenablenkung in H_1 nur von der magnetischen Quantenzahl m abhängt. Tritt der Atomstrahl in das Feld H_2 ein, so erfolgt eine neue Aufspaltung gemäß der Zerlegung

$$\psi_{nlm} = \sum_{m'=-l}^{+l} C^{(l)}_{m\,m'}\, \psi'_{nlm'}, \tag{2}$$

wenn $\psi'_{nlm'}$ eine dem Separationsansatz (1) entsprechende, der Richtung von H_2 angepaßte Lösung der Schrödingergleichung ist [1]). Aus (1) und (2) ergibt sich, da $R_{nl}(r)$ durch das Magnetfeld nicht merklich geändert wird und $f_m(\mathfrak{R})$ von $f_{m'}(\mathfrak{R})$ nicht wesentlich verschieden ist,

$$P_l^m(\cos\Theta)\, e^{i m \Phi} = \sum_{m'=-l}^{+l} C^{(l)}_{m\,m'}\, P_l^{m'}(\cos\Theta')\, e^{i m' \Phi'}. \tag{3}$$

Offenbar ist (3) die Verallgemeinerung des spezielleren Additionstheorems $(m = 0)$ [2])

$$P_l(\cos\Theta) = \sum_{m'=-l}^{+l} \frac{(l-|m'|)!}{(l+|m'|)!}\, P_l^{m'}(\cos\vartheta)\, P_l^{m'}(\cos\Theta')\, e^{i m' \Gamma}, \tag{4}$$

wenn ϑ den sphärischen Abstand der Pole $\Phi = 0$ und $\Phi' = 0$ und Γ den sphärischen Winkel zwischen den Seiten Φ', ϑ des Dreiecks Φ, Φ', ϑ auf der Einheitskugel bedeuten. Die Berechnung der Transformationsmatrix $C^{(l)}_{m\,m'}$ bzw. einer entsprechenden, auf geeignet normierte Kugelfunktionen [3]) bezogenen Matrix $D^{(l)}_{m\,m'}$ soll im folgenden durchgeführt werden. Im Sinne der statistischen Deutung der ψ-Funktion stellt dann die Größe $|D^{(l)}_{m\,m'}|^2$ direkt die Wahrscheinlichkeit dar, ein Atom nach Durchlaufen des zweiten Feldes im Zustand m' anzutreffen.

3. Wir knüpfen an die Maxwellsche Definition der Kugelfunktionen an. Bildet man die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{abc} &= \frac{\partial^l}{\partial x^a\, \partial y^b\, \partial z^c}\left(\frac{1}{r}\right), \quad l = a + b + c, \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

[1]) Von der Entartung in l beim H-Atom sehen wir ab. — [2]) Siehe z. B. A. G. Webster, u. G. Szegö, Part. Differentialgleichungen, Teubner 1930, S. 370. — [3]) Siehe unten (25), (26), (29).

so stellt allgemein $r^{l+1}\varphi_{abc}$ eine Kugelflächenfunktion l-ter Ordnung der Winkel Θ, Φ dar, wenn

$$x = r\sin\Theta\cos\Phi, \quad y = r\sin\Theta\sin\Phi, \quad z = r\cos\Phi \tag{6}$$

gesetzt wird. Die auf diese Weise erzeugten Funktionen sind aber wegen der Bedingung

$$\Delta\varphi_{abc} = 0 \tag{7}$$

voneinander linear abhängig (für $l \geqq 2$). Um $2l+1$ linear unabhängige Funktionen auszusondern, ist es zweckmäßig, an Stelle von (6) die komplex zusammengefaßten Größen

$$p = x + iy, \quad q = x - iy, \quad z = z \tag{8}$$

einzuführen, wodurch (7) in

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial p\,\partial q} + \frac{1}{4}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\varphi = 0 \tag{9}$$

übergeht. Man kann (9) auch so auffassen, daß für jede der Potentialgleichung (7) gehorsame Funktion die Äquivalenz der Operatoren besteht:

$$\frac{\partial^2}{\partial p\,\partial q} \sim -\frac{1}{4}\frac{\partial^2}{\partial z^2}. \tag{9'}$$

Demnach läßt sich jede Differentiation $\frac{\partial^{\alpha+\beta+\gamma}}{\partial p^\alpha\,\partial q^\beta\,\partial z^\gamma}$ auf eine Differentiation nach p und z bzw. q und z allein zurückführen. Es ergeben sich so als linear unabhängige Funktionen l-ter Ordnung von Θ, Φ die $2l+1$ Kugelflächenfunktionen $(0 \leqq m \leqq l)$:

$$\left.\begin{aligned} P_l^m(\cos\Theta)\,e^{+im\Phi} &= N_{lm}\,r^{l+1}\frac{\partial^l}{\partial q^m\,\partial z^{l-m}}\left(\frac{1}{r}\right), \\ P_l^m(\cos\Theta)\,e^{-im\Phi} &= N_{lm}\,r^{l+1}\frac{\partial^l}{\partial p^m\,\partial z^{l-m}}\left(\frac{1}{r}\right), \\ r &= \sqrt{pq+z^2}\,; \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

dabei ist der gemeinsame Normierungsfaktor

$$N_{lm} = (-)^l\frac{2^m}{(l-m)!}, \tag{11}$$

falls (wie gewöhnlich) $P_l^m(1) = 1$ angenommen wird.

Gemäß den Definitionen (10) entspricht demnach jeder Kugelfunktion ein bestimmter Differentialoperator. Es ist daher naheliegend, diese Differentialoperatoren in ein gegen das erste gedrehtes (gestrichenes) Koordinatensystem umzurechnen, wobei jeder Differentialoperator l-ter

Ordnung im allgemeinen in eine Summe von $2l+1$ Differentialoperatoren der gleichen Ordnung übergeht, denen nach Reduktion entsprechend (9′) wieder Kugelfunktionen der gleichen Ordnung zugeordnet werden können. Führen wir zunächst zwei in spezieller Lage befindliche Koordinatensysteme $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ und $\bar{x}', \bar{y}', \bar{z}'$ ein, derart, daß die $\bar{x}$- und $\bar{x}'$-Achsen zusammenfallen (Knotenlinie) und die $\bar{z}$- und $\bar{z}'$-Achsen einen Winkel ϑ bilden, so daß

$$\bar{x}' = \bar{x}, \quad \bar{y}' = \cos\vartheta\,\bar{y} + \sin\vartheta\,\bar{z}, \quad \bar{z}' = -\sin\vartheta\,\bar{y} + \cos\vartheta\,\bar{z}, \tag{12}$$

so bestehen zwischen

$$\bar{p} = \bar{x} + i\bar{q}, \quad \bar{q} = \bar{x} - i\bar{y}, \quad \bar{z} \tag{13}$$

und den entsprechenden gestrichenen Größen, wie sich nach einfacher Rechnung ergibt, die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \bar{p}' &= \cos^2\frac{\vartheta}{2}\,\bar{p} + \sin^2\frac{\vartheta}{2}\,\bar{q} + i\sin\vartheta\,z, \\ \bar{q}' &= \sin^2\frac{\vartheta}{2}\,\bar{p} + \cos^2\frac{\vartheta}{2}\,\bar{q} - i\sin\vartheta\,\bar{z}, \\ \bar{z}' &= \frac{i}{2}\sin\vartheta\,(\bar{p} - \bar{q}) + \cos\vartheta\,\bar{z}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Die allgemeinste Lage der Koordinatensysteme erhält man, wenn man die beiden überstrichenen Systeme um die $\bar{z}$- bzw. $\bar{z}'$-Achse um die Winkel φ bzw. ψ dreht gemäß den Substitutionen:

$$\left.\begin{aligned} p &= \bar{p}\,e^{i\varphi}, \quad q = \bar{q}\,e^{-i\varphi}, \quad z = \bar{z}, \\ p' &= \bar{p}'\,e^{i\psi}, \quad q' = \bar{q}'\,e^{-i\psi}, \quad z' = \bar{z}', \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

(ϑ, φ, ψ Eulersche Winkel)[1]). Die Ableitungen nach p, q, z transformieren sich dann nach (14) und (15):

$$\frac{\partial}{\partial p} = e^{-i\varphi}\left(e^{i\psi}\cos^2\frac{\vartheta}{2}\,\frac{\partial}{\partial p'} + e^{-i\psi}\sin^2\frac{\vartheta}{2}\,\frac{\partial}{\partial q'} + \frac{i}{2}\sin\vartheta\,\frac{\partial}{\partial z'}\right), \tag{16a}$$

$$\frac{\partial}{\partial q} = e^{i\varphi}\left(e^{i\psi}\sin^2\frac{\vartheta}{2}\,\frac{\partial}{\partial p'} + e^{-i\psi}\cos^2\frac{\vartheta}{2}\,\frac{\partial}{\partial q'} - \frac{i}{2}\sin\vartheta\,\frac{\partial}{\partial z'}\right), \tag{16b}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = i\sin\vartheta\left(e^{i\psi}\,\frac{\partial}{\partial p'} - e^{-i\psi}\,\frac{\partial}{\partial q'}\right) + \cos\vartheta\,\frac{\partial}{\partial z'}. \tag{16c}$$

Es ist leicht, für eine spezielle vorgelegte Kugelfunktion aus diesen Gleichungen durch einfaches Ausmultiplizieren und Reduktion gemäß (9′)

---

[1]) Der sonst üblichen Art, die Eulerschen Winkel einzuführen, entspräche es, ψ durch $-\psi$ zu ersetzen. Wir haben die entgegengesetzte Wahl des Vorzeichens getroffen, um in den Endformeln Symmetrie in bezug auf die Drehwinkel φ und ψ zu erzielen.

das zugehörige Additionstheorem abzuleiten. Um aber eine Übersicht über die allgemeinen Verhältnisse zu gewinnen, wenden wir einen Kunstgriff an, der zugleich den Zusammenhang mit der gruppentheoretischen Methode erkennen läßt.

Führen wir in symbolischer Weise halbzahlige Differentiationen

$$\lambda = \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)^{1/2}, \quad \mu = \left(\frac{\partial}{\partial q}\right)^{1/2} \tag{17}$$

nach den Variablen p und q ein und fordern wir, wie durch (9′) nahegelegt wird, daß

$$\lambda\mu = \pm\frac{i}{2}\frac{\partial}{\partial z} \tag{18}$$

sein soll, so lassen sich den $2l+1$ Kugelfunktionen (10) (bzw. den magnetischen Niveaus der Atome) in besonders übersichtlicher Weise symbolische Operationen zuordnen, nämlich

$$\lambda^{2l}, \qquad \lambda^{2l-1}\mu, \ \ldots, \ \lambda^{l}\mu^{l}, \ \ldots, \ \lambda\mu^{2l-1}, \ \mu^{2l} \tag{19}$$

entsprechend[1])

$$m = -l, \quad -l+1, \ \ldots, \quad 0, \ \ldots, \quad l-1, \ l. \tag{19′}$$

Wir machen ferner den Ansatz, daß zwischen λ, μ und den entsprechenden gestrichenen Symbolen λ', μ', für welche den Gleichungen (17) und (18) analoge Definitionen gelten sollen, lineare Beziehungen

$$\lambda = \alpha\lambda' + \beta\mu', \tag{20a}$$

$$\mu = \gamma\lambda' + \delta\mu' \tag{20b}$$

bestehen, und suchen die Koeffizienten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ so zu bestimmen, daß die Folgerungen aus (17), (18) und (20) mit der eindeutigen Vorschrift (16a, b, c) für die Transformation der Kugelfunktionen übereinstimmen. Durch Quadrieren von (20a) erhält man mit Rücksicht auf (17) und (18)

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial p} = \lambda^2 &= \alpha^2\lambda'^2 + 2\alpha\beta\lambda'\mu' + \beta^2\mu'^2 \\ &= \alpha^2\frac{\partial}{\partial p'} \pm i\alpha\beta\frac{\partial}{\partial z'} + \beta^2\frac{\partial}{\partial q'},\end{aligned}$$

was in der Tat mit (16a) übereinstimmt, wenn man setzt

$$\alpha = \pm e^{i\frac{-\varphi+\psi}{2}}\cos\frac{\vartheta}{2}, \quad \beta = \pm e^{-i\frac{\varphi+\psi}{2}}\sin\frac{\vartheta}{2} \tag{21a}$$

---

[1]) Wir zählen von jetzt ab die m-Werte von $-l$ bis $+l$ durch, statt sie wie bei den Definitionsgleichungen (10) der Beschränkung $0 \leqq m \leqq l$ zu unterwerfen.

und in (18) das obere Vorzeichen wählt[1]). Ebenso erhält man durch Quadrieren von (20b) und Vergleich mit (16b):

$$\gamma = \mp e^{i\frac{\varphi+\psi}{2}} \sin\frac{\vartheta}{2} = -\beta^*, \quad \delta = \pm e^{i\frac{\varphi-\psi}{2}} \cos\frac{\vartheta}{2} = \alpha^*. \quad (21\,b)$$

Schließlich bestätigt man auf Grund von (21a), (21b) und (16c) leicht, daß aus (18) das Bestehen der analogen Relation $\lambda'\,\mu' = \frac{i}{2}\frac{\partial}{\partial z'}$ für die gestrichenen Größen folgt bzw. umgekehrt. Die angenommene Wahl der Konstanten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ führt somit nirgends zu Widersprüchen[2]). Sie enthält aber im Vorzeichen noch eine Unbestimmtheit, so daß die Relationen (21a) und (21b) zweideutig sind. Wir kommen überein, im folgenden in allen Gleichungen das obere Vorzeichen zu wählen. Man wird so auf die Transformationsformeln der Paulischen Spintheorie[3]) geführt:

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= e^{i\frac{-\varphi+\psi}{2}} \cos\frac{\vartheta}{2}\cdot\lambda' + e^{-i\frac{\varphi+\psi}{2}} \sin\frac{\vartheta}{2}\cdot\mu', \\ \mu &= -e^{i\frac{\varphi+\psi}{2}} \sin\frac{\vartheta}{2}\cdot\lambda' + e^{i\frac{\varphi-\psi}{2}} \cos\frac{\vartheta}{2}\cdot\mu', \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

die sich hiernach durch eine Art Aufspaltung der Gleichungen (16a) und (16b) ergeben.

Damit ist das Transformationsproblem der Kugelfunktionen im wesentlichen auf eine einfache algebraische Aufgabe zurückgeführt. Setzt man

$$\begin{aligned} \lambda^{l-m}\,\mu^{l+m} &= (\alpha\lambda' + \beta\mu')^{l-m}\,(-\beta^*\lambda' + \alpha^*\mu')^{l+m} \\ &= \sum_{m'=-l}^{+l} A^{(l)}_{m\,m'}\,\lambda'^{\,l-m'}\,\mu'^{\,l+m'}, \end{aligned} \quad (23)$$

so folgt nach kurzer Zwischenrechnung:

$$\begin{aligned} A^{(l)}_{m\,m'} = \sum (-1)^{m-m'+\varrho} &\binom{l-m}{\varrho}\binom{l+m}{l+m'-\varrho} \\ &\cdot \alpha^{l-m-\varrho}\,\alpha^{*\,l+m'-\varrho}\,\beta^{\varrho}\,\beta^{*\,m-m'+\varrho}. \end{aligned} \quad (24)$$

Die Summe über ϱ ist dabei über alle Glieder zu erstrecken, für welche die Binominialkoeffizienten nicht verschwinden. Wir müssen jetzt noch den

---

[1]) Das Vorzeichen in (18) wird demnach durch die Wahl der Vorzeichen von α und β bestimmt. Man beachte außerdem die Zweideutigkeit der e-Funktionen! — [2]) $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sind mit den Cayley-Kleinschen Parametern identisch; vgl. F. Klein u. A. Sommerfeld, Theorie des Kreisels, Leipzig 1910, S. 15ff. (Anm. b. Korr.). — [3]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **43**, 601, 1927.

Zusammenhang zwischen den Symbolen $\lambda^{l-m}\mu^{l+m}$ und den „normierten" Kugelflächenfunktionen[1])

$$Y_{lm}(\Theta,\Phi)=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\cdot\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\,P_l^m(\cos\Theta)\,e^{im\Phi} \tag{25}$$

angeben, wobei wir fordern:

$$\int_0^{\pi}\sin\Theta\,\mathrm{d}\Theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\Phi\,|Y_{lm}(\Theta,\Phi)|^2=1. \tag{26}$$

(Intergation über die Einheitskugel). Nun sind nach (10), (11), (18) und (19) einander zugeordnet:

$$P_l^m(\cos\Theta)\,e^{im\Phi}\to(-)^l\frac{2^{|m|}}{(l-|m|)!}\left(\frac{2}{i}\right)^{l-|m|}\lambda^{l-m}\mu^{l+m}, \tag{27}$$

also nach (25)

$$Y_{lm}(\Theta,\Phi)\to(-2)^l\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\left(\frac{1}{i}\right)^{l-|m|}\frac{\lambda^{l-m}\mu^{l+m}}{\sqrt{(l-m)!\,(l+m)!}}. \tag{28}$$

Setzt man analog zu (3)

$$Y_{lm}(\Theta,\Phi)=\sum_{m'=-l}^{+l}D^{(l)}_{mm'}\,Y_{lm'}(\Theta',\Psi), \tag{29}$$

so folgt aus (23), (24) und (28) bei Einsetzen von (21a) und (21b):

$$D^{(l)}_{mm'}=e^{i(m\varphi-m'\psi)}\,i^{|m|-|m'|}\sqrt{\frac{(l-m')!\,(l+m')!}{(l-m)!\,(l+m)!}}$$
$$\cdot\sum_{\varrho}(-1)^{m-m'+\varrho}\binom{l-m}{\varrho}\binom{l+m}{l+m'-\varrho}\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)^{2l-m+m'-2\varrho}\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)^{m-m'+2\varrho}. \tag{30}$$

Wie Güttinger a. a. O. gezeigt hat, läßt sich die in (30) auftretende Summe $\Sigma(\varrho)$ durch ein Jacobisches Polynom ausdrücken[2]):

$$\left.\begin{aligned}\sum_{\varrho}&=\frac{1}{(l-m')!}\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)^{m+m'}\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)^{-m+m'}G_{l-m'}\left(2m'+1,m'-m+1;\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right),\\ G_n(a,b;\xi)&=\xi^{1-b}(1-\xi)^{b-a}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\xi^n}\left[\xi^{b+n-1}(1-\xi)^{a-b+n}\right].\end{aligned}\right\} \tag{30'}$$

Die Gleichungen (29), (30) und (30′) enthalten das allgemeine Additionstheorem der Kugelfunktionen.

---

[1]) Vgl. z. B. Geiger-Scheelsches Handb. d. Phys. XXIV/1, 2. Aufl., S. 553. — [2]) Siehe Mathematischen Anhang. — Bei Güttinger fehlt ceteris paribus der Faktor $1/(l-m')!$, Gleichung (30′), wodurch seine Endformeln (56) und (59) a. a. O. entstellt sind.

Eine etwas andere Form des Theorems erhält man, wenn man den die Drehwinkel φ und ψ enthaltenden Faktor in (30) abspaltet und mit den von Φ und Ψ abhängigen Faktoren in (29) vereinigt. Setzt man

$$Y_{lm}(\Theta, \Phi) = \Pi_l^m(\cos\Theta)\, e^{im\Phi} \tag{31}$$

und

$$D^{(l)}_{m\,m'} = e^{i(m\varphi - m'\psi)}\, \bar{D}^{(l)}_{m\,m'}, \tag{32}$$

so geht (29) in

$$\Pi_l^m(\cos\Theta)\, e^{im(\Phi-\varphi)} = \sum_{m'=-l}^{+l} \bar{D}^{(l)}_{m\,m'}\, \Pi_l^{m'}(\cos\Theta')\, e^{im(\Psi-\psi)} \tag{29'}$$

über. Die Winkel $\Phi - \varphi$ und $\Psi - \psi$ entsprechen der Zählung der Azimute von der Knotenlinie der (xy)- und der $(x'y')$-Ebene aus; entsprechend ist $\bar{D}^{(l)}_{m\,m'}$ die Transformationsmatrix $D^{(l)}_{m\,m'}$ für $\varphi = \psi = 0$ [1]).

Der Spezialfall $m = 0$ führt auf das Additionstheorem (4) für die Legendreschen Kugelfunktionen $P_l(\cos\Theta)$ zurück. Geometrische Überlegungen ergeben zunächst, daß in (4) $\Gamma = \Psi - \psi - \pi/2$ einzusetzen ist. Unter Benutzung der normierten Kugelfunktionen (25) läßt sich (4) wegen $P_l(1) = 1$ somit schreiben:

$$Y^*_{l0}(0)\, Y_{l0}(\Theta) = \sum_{m'} (-i)^{m'}\, Y^*_{lm'}(\vartheta, \psi)\, Y_{lm'}(\Theta', \Psi'), \tag{33}$$

so daß

$$D^{(l)}_{0\,m'} = (-i)^{m'} \frac{Y^*_{lm'}(\vartheta,\psi)}{Y^*_{l0}(0)} = (-i)^{m'} \sqrt{\frac{(l-|m'|)!}{(l+|m'|)!}}\, P_l^{m'}(\cos\vartheta)\, e^{-im'\psi}. \tag{34}$$

Vergleicht man dies mit (30), so erhält man z. B. für $m' = 0$:

$$D^{(l)}_{00} = P_l(\cos\vartheta) = \sum_{\varrho=0}^{l} (-1)^\varrho \binom{\varrho}{l}^2 \left(\cos^2\frac{\vartheta}{2}\right)^{l-\varrho} \left(\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right), \tag{35}$$

---

[1]) Die Bezeichnungen $D^{(l)}_{m\,m'}$ und $\bar{D}^{(l)}_{m\,m'}$ mögen auf die Darstellung der reinen Drehgruppe hinweisen. Mit (30) äquivalente Formeln finden sich außer bei P. Güttinger (vgl. jedoch Anm. 2, S. 251) bei E. Wigner, Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Atomspektren, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. 1931, S. 180, Gleichung (27). — Der Zusammenhang zwischen $C^{(l)}_{m\,m'}$, Gleichung (3) und $D^{(l)}_{m\,m'}$ ist nach (25) und (29):

$$C^{(l)}_{m\,m'} = \sqrt{\frac{(l-|m'|)!\,(l+|m|)!}{(l+|m'|)!\,(l-|m|)!}}\, D^{(l)}_{m\,m'}$$
$$= e^{i(m\varphi - m'\psi)}\, i^{|m|-|m'|}\, \frac{(l-|m'|)!}{(l-|m|)!} \sum_{\varrho}.$$

d. i. die auf Dirichlet zurückgehende Darstellung von $P_l(\cos\vartheta)$ [1]). Ähnliche Formeln ergeben sich für die zugeordneten Kugelfunktionen.

4. Die vorstehende Ableitung des Additionstheorems setzt natürlich ganzzahlige Werte von l und m voraus. Es ist aber naheliegend, nachträglich in Formel (30) versuchsweise auch halbzahlige Werte j und m_j einzusetzen ($-j \leqq m_j \leqq j$), entsprechend der durch die Systematik der Atomspektren und ihrer Zeeman-Effekte erhärteten Tatsache des Vorhandenseins halbzahliger Quantisierung des Impulsmomentes der Atome neben der ganzzahligen. Daß Formel (30) bei Ersetzen von l durch j allgemein gültig bleibt, und beispielsweise die richtigen Wahrscheinlichkeiten für die Umklappvorgänge der Atome in dem eingangs erwähnten Stern-Gerlachschen Experiment ergibt, kann freilich nur mit gruppentheoretischen Hilfsmitteln erwiesen werden [2]). Hierin zeigt sich unzweifelhaft die Überlegenheit der gruppentheoretischen Methode.

Der Zweck dieser Mitteilung ist vor allem, auf den Zusammenhang der grundlegenden Formel (30) mit dem allgemeinen Additionstheorem der Kugelfunktionen hinzuweisen, das auch in anderen Gebieten der Physik Anwendung finden kann.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik, März 1934.

---

[1]) G. Lejeune-Dirichlet, Crelles Journ. **17**, 35. Ein anderer Zusammenhang ergibt sich für $m = m' = 0$ bei Benutzung von (30′):

$$P_l(\cos\vartheta) = \frac{1}{l!}\, G_l\left(1, 1; \sin^2\frac{\vartheta}{2}\right).$$

Vgl. Courant-Hilbert, 1. Aufl., S. 75, Gleichung (57′); man beachte jedoch die abweichende Normierung der Jacobischen Polynome! — [2]) Man könnte vermuten, daß die Gleichungen (29) und (30) für halbzahlige l- und m-Werte ein Additionstheorem für Kugelfunktionen mit halbzahligen Indizes darstellen, die man z. B. aus der Differentialgleichung der Kugelfunktionen bei Einsetzen halbzahliger Parameter gewinnt. Merkwürdigerweise trifft dies aber für diese (auf der Kugel zweideutigen) Funktionen nicht zu.

Gitterbilder.

Von **K. Strehl** in Hof.

(Eingegangen am 12. April 1934.)

In der Wellenoptik herrschen reine Zahlen; wenn λ = Wellenlänge und A = Apertur, dann wird der lineare Abstand d theoretisch $z = 2\pi d A/\lambda$; sei $x + y$ = Lückenbreite + Leistenbreite = Gitterabstand.

Ein paar Fälle zeigen den Einfluß von d; x und Schieflicht (p bzw. n = Helle inmitten von Lücke bzw. Leiste in %; ein . = rund $^1/_2$).

I. Steillicht (8 Lücken, konsonant).

1+1	2+2	3+3		1+5	3+3	5+1
07	06	06.	außen	00.	06.	19
16.	29.	44	p	05	44	96
26.	30	12	n	01	12	55
28	19.	40	p	04.	40	84.
27.	25.	13.	n	01	13.	59.
23.	28	38	p	04	38	82.
25	22.	14.	n	01	14.	61
23	23	37.	p	04	37.	80.
26	28.	14.	Mitte	01	14.	61.
			rückwärts			

II. Schieflicht (2 Spalten $0 + \pi$).

Selbstleuchtend				Beleuchtet			w		w^2	
z	für I	II	%	z	für u	v	steil	schief	steil	schief
	53.	04	57.		63.	−21	42.	+ 85	18	72
0	100	06.	106.	0	100	0	100	+ 100	100	100
	53.	53.	107		63.	63.	127.	0	162	0
3	06.	100	106.	π	0	100	100	− 100	100	100
	04	53.	57.		−21	63.	42.	− 85	18	72

Sei s = Länge von 13 selbstleuchtenden Sehnen in der Iris vom Abbe; ν = Neigungswinkel; $d \cdot \sin \nu = \varphi$; halbschief folgt aus der Formel $w^2 = u^2 + v^2 + 2uv \cos \varphi$ als Tafel für Schieflicht:

$\pm \nu$	0°	9°	19°	30°	42°	56°	90°
$\pm \sin \nu$	0	$\pi/6$	$\pi/3$	$\pi/2$	$2\pi/3$	$5\pi/6$	π
$\pm \varphi$	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
z							
$\pi/2$	18	21.	31.	45	58.	68.	72
	100	100	100	100	100	100	100
0	162	151.	122	81	40.	11	0
s	100	98.	94.	86.	74.	55.	0

Mit der Neigung der beleuchtenden Strahlen nimmt die Helle außen zu (schon von drei Spalten ab übernormal); innen ab (mit 30° beginnt „Lösung").

Produktdurchschnitt (Helle mal Sehne) und Vergleich ergibt:

Vollicht	Selbstleuchtend
39.	57.
100	106.
98.	107
100	106.
39.	57.

Bei Vollicht nähern sich die Bilder beleuchteter und selbstleuchtender Gitter und beginnt für zwei Spalten $0 + \pi$ „Lösung".

Theoretisch jedoch unterscheiden sich beide Fälle:

1. Bei zwei selbstleuchtenden Fäden sind die Wellen aus Punkten von I und II inkohärent.

2. Bei zwei beleuchteten Spalten konferieren I und II von Fall zu Fall (festes v); deshalb wurde Vollicht aus w^2 bestimmt.

Hiermit dürfte die Theorie der allgemeinen mikroskopischen Abbildung deutlich sein[1]).

Herrn Dipl.-Ing. Stade-Dresden verdanke ich eine Tafel des Integralsinus bis 100. zum Ersatz der bloß geschätzten Hilfsgrößen auf S. 25 (die Schlüsse bleiben richtig) sowie wertvolle Zustimmung.

[1]) K. Strehl, Diss. Erlangen 1900, S. 18; ZS. f. Instrkde. **52**, 22—24, 1932. Nachschrift: Für drei Spalten wirkt $v = 30°$ so wie $0°$.

Nachtrag zu unserer Arbeit: „Messungen der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des AlH-Moleküls“[1]).

Zugleich Antwort auf die Bemerkung zu dieser Arbeit von Herren Burger und van Cittert[2]).

Von **L. Farkas** in Cambridge und **S. Levy** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. März 1934.)

In der zitierten Bemerkung bezweifeln die Herren Burger und van Cittert die Realität der Abhängigkeit der Breite von der Rotationsquantenzahl der von uns gemessenen prädissoziierenden Linien des AlH. Wegen der zunehmenden Breite[3]) mußten die Linien von uns mit abnehmenden Etalondicken gemessen werden. Die Herren Burger und van Cittert vermuten aber, daß die Verbreiterung der Linien durch das abnehmende Auflösungsvermögen des Interferometers hervorgerufen sei.

In unserer Arbeit befinden sich keine Angaben bezüglich des Auflösungsvermögens des verwendeten Perot-Fabry, es sind nur einige Zahlen (in der Tabelle 1 und 2) angegeben, welche die Streuung der Messungen charakterisieren sollten. Die übliche Diskussion darüber, inwiefern die gemessenen Linienbreiten die „wahren“ sind, glaubten wir dem Leser ersparen zu dürfen, weil doch bei derartigen Messungen die Berücksichtigung des möglichen Apparateinflusses selbstverständlich ist[4]); deswegen haben wir im Text ausführlich nur die „physikalischen“ Ursachen der Linienverbreiterung (Einfluß des Dopplereffektes, der leuchtenden Schichtdicke, des Kontinuums) diskutiert. Die „Bemerkung usw.“ der Herren Burger und van Cittert veranlaßt uns, hier etwas über das Auflösungsvermögen unseres Apparates nachzutragen.

Das von uns benutzte Interferometer (geliefert von der Firma Zeiss) wurde seinerzeit von R. Ladenburg und S. Levy[4]) untersucht; die Plattenplanheit war, wie die ausgezeichnete Übereinstimmung der theoretischen „monochromatischen“ Breite mit der experimentellen zeigte, von großer Vollkommenheit. Die Platten wurden für unsere Arbeit in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt nach dem Verfahren von

---

[1]) L. Farkas u. S. Levy, ZS. f. Phys. **84**, 195, 1933. — [2]) H. C. Burger u. P. H. von Cittert, ebenda **87**, 545, 1934. — [3]) Siehe Fig. 2, wo die zunehmenden Breiten deutlich zu sehen sind. — [4]) Außerdem war dieser Apparateinfluß in der früheren Arbeit von R. Ladenburg und S. Levy (ZS. f. Phys. **65**, 194, 1930) ausführlich diskutiert worden.

Dr. Ritschl neu verspiegelt. Wir benutzten zum Eliminieren der monochromatischen Breite das Kochsche Verfahren der zunehmenden Etalondicken. Bei der Linie P_{15} (also bei der „normalen" Linie, welche die Dopplerverteilung hatte) haben wir z. B. bei 600 mm Druck mit den Etalons 2, 5 und 10 mm die Breite im Mittel zu 0,07 bzw. 0,047 und 0,042 Å bestimmt (siehe Fig. 1). Man sieht, daß eine weitere Zunahme der Etalondicke nur unwesentlich die Halbweite verkleinern kann. Der extrapolierte Wert 0,039 Å wurde als der „wahre" Wert angenommen und die angegebene Temperatur von 4700° daraus berechnet. Daraus ergibt sich nach der von Burger und van Cittert angegebenen Formel die „monochromatische" ganze Halbweite des Apparates zu etwa 0,05 Å (genauer 0,047) bei 2 mm Etalon, d. h. 0,1 des Dispersionsgebietes; bei 15 mm Dicke also $\frac{0{,}05 \cdot 2}{15} = 0{,}007$ Å. Das bedeutet, daß die von uns angegebenen „scheinbaren" Breiten beim 15 mm-Etalon (Tabelle 1) sich von den „wahren" um etwa 0,002 Å unterscheiden, d. h. innerhalb der Meßfehler mit ihnen identisch sind. Aus der monochromatischen Breite berechnet sich der effektive Reflexionskoeffizient zu 0,73.

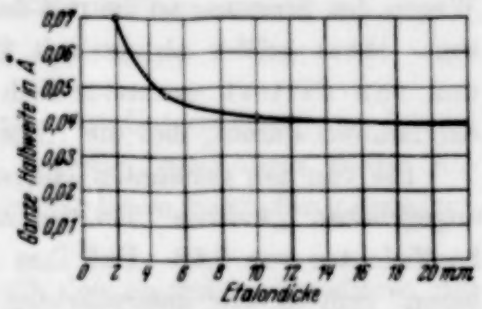


Fig. 1. Die Breite der P_{15}-Linie bei verschiedenen Etalondicken. Druck 600 mm.

Was nun die besonders interessanten Linien P_{21} und P_{22} betrifft, so sind hier die Formeln von Burger und van Cittert nicht anwendbar, weil sie unter der Annahme einer Überlagerung der monochromatischen Intensitätsverteilung mit der Dopplerverteilung berechnet sind, bei unseren Linien liegt dagegen „Dispersionsverteilung" vor. Diese ist wesentlich flacher als die Dopplerverteilung, und bei ihr macht die Apparatverbreiterung weniger aus als bei der letzteren. Deswegen kann man die aus den Formeln von Burger und van Cittert berechneten Werte nur als die untere Grenze der wahren Breiten ansehen. Diese ergibt sich nach den Formeln von Burger und van Cittert für P_{21} zu etwa 0,07 Å, statt der angegebenen 0,09, und für P_{22} zu $0{,}12_5$ Å, statt 0,14 (bei P_{22} ist die Bedingung — wahre Breite kleiner als die doppelte Apparatbreite — nicht erfüllt, doch dies ist offenbar nur günstiger). Die wirklichen Abweichungen der „scheinbaren Breiten" von den „wahren" sind noch kleiner, ebenfalls von der Größenordnung unserer Meßfehler (± 10%). Jedenfalls sind die mit dem 3 mm-Etalon erhaltenen Werte innerhalb der Meßfehler mit

der dem 2 mm-Etalon entsprechenden identisch (eine Aufnahme mit dem 3 mm-Etalon gibt für P_{22} ebenso wie mit dem 2 mm-Etalon 0,14 Å; sie wurde in der Arbeit als nicht vollkommen einwandfrei nicht angegeben, weil die Flügel der verschiedenen Ordnungen sich bereits überlagern). Wegen der Streuung ist die mit dem 3 mm-Etalon erhaltene Breite der P_{21} sogar etwas größer als die mit 2 mm-Etalon, was den Herren Burger und van Cittert unverständlich erscheint; für uns war dies dagegen ein Hinweis darauf, daß die Linie praktisch aufgelöst war.

Die von den genannten Herren in ihren Tabellen der zitierten Arbeit angegebenen „wahren" Breiten entsprechen dem effektiven Reflexionskoeffizienten von 0,58. Daß ihre „wahren" Breiten von unseren „scheinbaren" sich so sehr unterscheiden, beruht darauf, daß die Herren erstens mit einem willkürlichen, unserem Falle nicht entsprechenden Reflexionskoeffizienten, zweitens nach einer in unserem Falle nicht anwendbaren Formel gerechnet haben.

Man kann die numerische Korrektion zum Eliminieren der Apparatbreite, wie sie von den Herren Burger und van Cittert berechnet wurde, nur dann anbringen, wenn die wahre Intensitätsverteilung eine Exponentialfunktion wie die Dopplerverteilung ist. Als ein zuverlässiges Verfahren zur Bestimmung der wahren Breite der Linien mit einer Intensitätsverteilung, die erst zu ermitteln ist, erscheint uns das von P. P. Koch[1]) angegebene — die asymptotische Annäherung durch allmähliche Vergrößerung des Auflösungsvermögens —, und dieses Verfahren haben wir bei unseren Untersuchungen angewendet.

[1]) P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4) **42**, 1, 1913.

Bemerkung zur Arbeit von E. Fermi: „Versuch einer Theorie der β-Strahlen“ [1]).

Von **G. Beck** und **K. Sitte** in Prag.

(Eingegangen am 14. April 1934.)

Die Verfasser gestatten sich, zu der zitierten Untersuchung von Fermi einige kurze Bemerkungen zu machen, um die Beziehungen dieser Abhandlung zu der vor längerer Zeit von ihnen gegebenen Behandlung desselben Themas [2]) klarzustellen.

1. Die l. c. gegebene Theorie hat mit den speziellen Annahmen der Heisenbergschen Theorie des Kernbaues nichts zu tun. Ebenso scheint die Fermische Theorie, soweit dem Experiment heute zugängliche Fragen in Betracht kommen, trotz der angegebenen formalen Ansätze nur in sehr losem Zusammenhang mit den erwähnten Annahmen zu stehen.

2. Die formale Behandlung der kontinuierlichen β-Spektren als Doppelprozeß und die Festlegung der Gestalt des Spektrums durch die Dichte der Eigenfunktionen der in Frage kommenden Teilchen (positives und negatives Elektron, Neutrino) ist bei Fermi, trotz einer gegenteiligen Andeutung, identisch wie l. c. Hingegen ist die Fermische Interpretationsweise von der unserigen verschieden.

3. Die Fermische Theorie versucht im Gegensatz zu l. c. die β-Emission durch die Drehimpulsbilanz des Kerns allein festzulegen, ohne weitere Auswahlregeln über die Drehimpulse der emittierten Teilchen anzunehmen. Aus diesem Grunde ist die Fermische Theorie denn auch mit der Erfahrung nicht im Einklang [3]).

4. Die Fermischen Auswahlregeln, welche für das Auftreten zweier Gruppen von β-Strahlern verantwortlich gemacht werden, würden verlangen, daß der Anfangszustand des zerfallenden Kerns in erster Näherung mit *keinem* der möglichen angeregten Endzustände kombiniert. Gerade beim Übergang Ra C → Ra C′, welches der zweiten Gruppe angehört, gibt

---

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **88**, 161, 1934. — [2]) G. Beck u. K. Sitte, ebenda **86**, 105, 1933; als l. c. zitiert. — [3]) Die Fermischen Annahmen schließen die Emission von $s_{1/2}$- bzw. $p_{1/2}$-Elektronen in keinem Falle — auch bei den „verbotenen“ Übergängen nicht — aus. Dies hat zur Folge, daß bei Fermi stets eine merkliche Anzahl von Teilchen mit sehr kleiner Energie emittiert wird. Die Verfasser verdanken die Kenntnis der Tatsache, daß zumindest im Falle von Ra E praktisch keine Elektronen unter 50000 e-Volt auftreten, einer liebenswürdigen Mitteilung von Frau Professor Meitner auf der Herbstkonferenz 1933 in Kopenhagen.

es aber eine beträchtliche Zahl angeregter Zustände. Die Fermische Theorie liefert auch keinen direkten Aufschluß über die große Anregungswahrscheinlichkeit durch β-Zerfall.

5. Die Fermischen Ansätze, nach welchen ein Elektron und ein Neutrino sich vereinigen können, wenn ein sogenannter Proton → Neutronübergang stattfindet, widersprechen den Befunden über die induzierte β-Emission von positiven Elektronen.

Die vorstehenden Bemerkungen sollen keineswegs behaupten, daß die l. c. gegebene Theorie heute bereits als in allen Punkten gesichert angesehen werden kann. Die Existenz eines sogenannten Neutrino kann bisher noch nicht als mit Sicherheit widerlegt angesehen werden. Die Frage nach dieser Existenz erhält durch ihren Einfluß auf die — heute leider noch nicht hinreichend genau gemessene — Gestalt des β-Spektrums in der Nähe der oberen Energiegrenze eine wohldefinierte physikalische Bedeutung. Es ist einstweilen nur eine Vermutung der Verfasser, daß die oben erwähnten Punkte — insbesondere Punkt 3 — sich mit der Neutrinohypothese nicht werden vereinbaren lassen. Es kann aber auf Grund der heutigen experimentellen Daten nach Ansicht der Verfasser bereits mit Bestimmtheit gesagt werden, daß eine Theorie von der Art der Fermischen — trotz der großen Elastizität, die ihr die Unkenntnis der Eigenschaften des Neutrino gibt — notwendigerweise unvollständig bleiben muß und zu einer befriedigenden Beschreibung des β-Zerfalls nicht ausreicht. Demgegenüber kann die l. c. angegebene Theorie trotz der ihr noch anhaftenden Mängel immerhin behaupten, ein konsistentes Bild des gesamten Vorganges zu liefern.

Eine genauere Darlegung der erwähnten Punkte mag hier unterbleiben, da diese Fragen ohnehin an anderer Stelle in Kürze eine ausführlichere Besprechung erfahren sollen.

Prag, Physikalisches Institut der Deutschen Universität, im April 1934.

Stossdämpfungsverbreiterung der Rotations-Schwingungslinien des HCl durch Zusatzgase.

Von **Walter Grasse** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. März 1934.)

Es wird die Absorption der Rotations-Schwingungsbande des HCl bei 3,46 μ und $^1/_3$ Atm. Druck mit geringer Auflösung gemessen und die Absorptionsvermehrung durch Zusatz von $^2/_3$ Atm. Fremdgas (He, H_2, Ar, N_2 und CO_2) untersucht. Es wird eine Methode angegeben, nach der aus den gemessenen Absorptionsvermehrungen im Maximum der Bande die Verbreiterungen der Linien quantitativ bestimmt werden können; aus diesen werden dann die Abstände der Molekülmittelpunkte während des Stoßes berechnet. Es ergeben sich für die einzelnen Gase He bis CO_2 die Werte: 2,25, 2,97, 5,37, 6,68, 10,15 Å. Die Verhältnisse dieser Abstände zu den gaskinetischen sind im Ultrarot kleiner als im sichtbaren und ultravioletten Spektrum. Für He wird sogar ein kleinerer Wert gefunden als der gaskinetische, was durch die theoretische Definition des optischen Wirkungsdurchmessers erklärt wird.

Einleitung. Die Arbeiten, die bisher über die Stoßdämpfungsverbreiterung von Spektrallinien durch Zusatzgase gemacht worden sind und quantitative Schlüsse über Linienbreite und Wirkungsdurchmesser zu ziehen erlauben, wurden hauptsächlich an der Hg-Linie 2537 und an den Na-*D*-Linien ausgeführt[1–5]). Im Ultraroten dagegen bestanden noch keine analogen Messungen, doch war es wünschenswert, die Wirkungen der meist untersuchten Zusatzgase auch auf die Rotations- oder Rotationsschwingungslinien eines Gases, etwa HCl, nachzuprüfen, da der hier zugrunde liegende Elementarvorgang offenbar ein anderer ist, als bei den Linien eines Atomspektrums. Es wurde schon in den ältesten Arbeiten eine vom Zusatzgas abhängige spezifische Wirkung gefunden, jedoch wurde die Linienbreite und damit der Wirkungsdurchmesser nur für reines HCl, also nur für Stöße mit gleichartigen Molekülen bestimmt. In der Arbeit von G. Becker[6]) wurde eine Grenze angegeben, innerhalb der die wahre Linienbreite liegen sollte. Seine Versuchsdaten reichten jedoch zur genauen Berechnung der wahren Linienbreite nicht aus, und die von ihm angegebene untere Grenze hat sich als noch zu hoch erwiesen. Übereinstimmende Resultate sind dann erst in den Arbeiten von D. G. Bourgin[7]), H. Becker[8])

---

[1]) Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinckelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923. — [2]) M. W. Zemanski, Phys. Rev. **40**, 387, 1932. — [3]) P. Kunze, Ann. d. Phys. **8**, 500, 1931. — [4]) W. Schütz, ZS. f. Phys. **45**, 30, 1927. — [5]) R. Minkowski, ebenda **55**, 18, 1929. — [6]) G. Becker, ebenda **34**, 255, 1925. [7]) D. G. Bourgin, Phys. Rev. **29**, 794, 1927. — [8]) H. Becker, ZS. f. Phys. **59**, 583, 1930.

und D. M. Dennison[1]) enthalten. Wie schon mehrfach hervorgehoben wurde, ist ja das ultrarote Spektrum für derartige Untersuchungen besonders geeignet, weil hier die Stoßdämpfung wirklich den einzigen in Betracht kommenden Beitrag zur Linienbreite gibt[2]) [3]).

Als absorbierendes Gas wurde HCl benutzt. Die Bande bei 3,46 μ ist sehr häufig untersucht worden und die Moleküldaten bzw. Spektraldaten (Linienbreite, Absorptionskoeffizient) sind im Ultraroten für kein anderes Gas so bekannt und experimentell sichergestellt, wie für das HCl.

Wie G. Becker (l. c.) gezeigt hat, macht bei der Stoßverbreiterung einer schmalen Linie die Absorptionsvermehrung an den Rändern mehr aus, als die Absorptionsverminderung in der Mitte der Linie, da eine Gasschicht von nicht allzu geringer Dicke im Maximum der Linie stets fast die ganze einfallende Strahlung absorbiert und sich daher nur die Vermehrung an den Rändern bemerkbar macht. Im ganzen wird daher eine Absorptionsvermehrung gemessen werden, wenn das vom Spektrometer durchgelassene Intervall größer ist als die Breite einer einzelnen Linie. Aus diesem Grunde wurde bei den Messungen so vorgegangen: Es wurde die Bande mit so geringer Auflösung durchgemessen, daß sich die einzelnen Linien nicht mehr bemerkbar machten. Es konnte dann mit Hilfe der bekannten Linienbreite für reines HCl die integrale Absorption der einzelnen Linien ausgerechnet und aus den gemessenen Absorptionsvermehrungen die dafür maßgebenden Linienverbreiterungen bestimmt werden, aus denen sich endlich die Wirkungsradien von HCl gegen die verschiedenen Fremdgase errechnen lassen.

In rein theoretischer Hinsicht ist die Stoßdämpfung in letzter Zeit von vielen Autoren ausführlich behandelt worden (vgl. die Zusammenfassung von V. Weisskopf, l. c.) und Theorie und Experiment in ziemlich befriedigender Übereinstimmung gefunden. Die von London und Weisskopf entwickelten Formeln für den Wirkungsdurchmesser können allerdings im Ultraroten kaum Geltung haben, da wegen der besonders kleinen Dispersions-f-Werte, die in die Formeln eingehen, im Ultraroten andere Ursachen stärker verbreiternden Einfluß haben müssen, als die in den Formeln berücksichtigten. Auch aus diesem Grunde war eine experimentelle Messung der Linienbreiten bzw. Wirkungsradien von Interesse.

Versuchsanordnung. Für die Messungen wurde die im kurzwelligen Ultrarot-Spektrum allgemein übliche Apparatur benutzt. Von einem Nernststift wurde durch einen Hohlspiegel ($f = 32$ cm) inmitten eines Absorptionsrohres ein reelles Bild entworfen, das dann über einen Plan-

[1]) D. M. Dennison, Phys. Rev. **31**, 503, 1928. — [2]) W. Lasareff, ZS. f. Phys. **64**, 598, 1930. — [3]) V. Weisskopf, Phys. ZS. **34**, 1, 1933.

spiegel und einen Hohlspiegel ($f = 18$ cm) auf den Eintrittsspalt eines Spiegelspektrometers mit Wadsworth-Spiegeleinrichtung und 60°-Flußspatprisma abgebildet wurde. Der Austrittsspalt des Spektrometers wurde von einem Hohlspiegel ($f = 18$ cm) auf ein Hettnersches Radiometer[1]) abgebildet.

Da in der Spektralgegend, in der die Messungen erfolgen sollten, der Wasserdampf der Zimmerluft merklich absorbiert, war es wichtig, die einfallende und die durchgelassene Strahlung schnell hintereinander messen zu können und den in der Luft verlaufenden Teil des Strahlenganges in beiden Fällen genau gleich lang zu machen. Es wurden daher mit Hilfe einer Klappvorrichtung zwei Absorptionsrohre abwechselnd in den Strahlengang gebracht, von denen das eine mit dem jeweilig zu untersuchenden Gas gefüllt, das andere evakuiert war [vgl. W. Mischke[2])]. Man war so vollkommen unabhängig von Änderungen des Wasserdampfgehaltes der Zimmerluft. Die Absorptionsrohre hatten eine Länge von 30 cm und waren an den Enden mit Quarzplatten von 3 mm Dicke verschlossen. Sie hatten ein Ansatzrohr (vgl. W. Mischke, l. c.), in das ein Schiffchen mit konzentrierter Schwefelsäure eingeführt wurde, um dem Gas auch die letzten Feuchtigkeitsspuren zu entziehen.

Herstellung der Gase. Der Chlorwasserstoff wurde durch Eintropfen chemisch reiner Salzsäure in chemisch reine Schwefelsäure entwickelt[3]) und zur Trocknung durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet. Die Zusatzgase wurden sämtlich aus Gasbomben entnommen und durch zwei lange Phosphorpentoxydrohre sorgfältig getrocknet. Auf eine weitere chemische Reinigung der Zusatzgase wurde verzichtet, da die Verunreinigungen nur 1% betrugen und überdies in dem gemessenen Wellenlängenintervall keine eigenen Absorptionsstellen hatten. Daher konnten durch Verunreinigungen nur Fehler entstehen, die weit innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit liegen.

Für die Kohlensäure haben Cl. Schaefer und B. Philipps[4]) bei 3,27 μ eine schwache Absorptionsbande gefunden. Es wurde bei 11 Atm. Druck und 100 cm Schichtdicke eine maximale Absorption von 34% gemessen. Für die hier vorliegenden Untersuchungen, bei denen CO_2 als Fremdgas bei $^2/_3$ Atm. und 30 cm Rohrlänge benutzt wurde, ergeben sich nach dem Beerschen Gesetz nur mehr 0,5% maximale Absorption. Somit darf wohl angenommen werden, daß diese Eigenabsorption vernachlässigt

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **47**, 499, 1928. — [2]) W. Mischke, ZS. f. Phys. **67**, 116, 1931. — [3]) L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen. 1920. S. 52. — [4]) Cl. Schaefer u. B. Philipps, ZS. f. Phys. **36**, 641, 1926.

werden darf, zumal auch bei einem Blindversuch keine Absorption festgestellt werden konnte.

Messungen. Bei den endgültigen Messungen wurde mit Fernrohr und Skale abgelesen und zwar wurden mehrmals abwechselnd für jede eingestellte Wellenlänge die Intensität der Strahlung nach Durchgang durch das gasgefüllte Rohr und durch das evakuierte Rohr bestimmt und darauf die Absorptionsprozente berechnet. Durch diese alternierende Methode sind die Fehler durch Nullpunktswanderung weitestgehend ausgeschaltet, und die Streuung der Absorptionswerte bei verschiedenen Messungen und Gasfüllungen ließ sich unter 0,5% herabdrücken.

Die Messungen wurden an der HCl-Rotationsschwingungsbande bei 3,46 μ ausgeführt. Die Spaltbreite betrug 0,3 mm (das sind 0,08 μ im Wellenlängenmaß), dann verschwand die Feinstruktur der Bande vollkommen.

Es wurde jeweils zunächst die Bande für 250 mm HCl durchgemessen, der Gesamtdruck im Absorptionsrohr durch Fremdgaszusatz auf 750 mm Hg

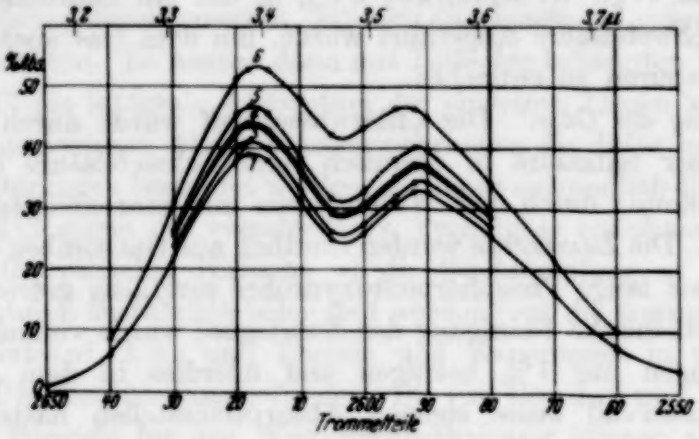


Fig. 1.

erhöht und die verbreiterte Bande nochmals durchgemessen. Nach Einlaß der Fremdgase durch den Trockenansatz im Absorptionsrohr mußte bis zum Erreichen einer konstanten Absorption etwa eine halbe Stunde gewartet werden, da sich erst in dieser Zeit durch Diffusion eine gleichmäßige Mischung eingestellt hatte. Vorher waren wahrscheinlich im Hauptrohr und im Ansatzstück verschiedene Konzentrationen von HCl und Fremdgas; die Mischung gab sich durch langsames Absinken der Absorption bis zu einem Endwert zu erkennen, der dann tagelang den gleichen Wert behielt.

Ergebnisse. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Fig. 1 dargestellt, in der die Mittelwerte der prozentualen Absorption als Funktion der Trommel-

teile aufgetragen sind. Auf die genaue Bestimmung der einzelnen Wellenlängen wurde kein großes Gewicht gelegt, diese sind durch andere Arbeiten hinlänglich bekannt. Die Bedeutung der einzelnen Kurven, sowie die Absorptionsprozente in beiden Maximis und die Absorptionsvermehrung sind aus der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1.

Kurve Nr.	Gase:		Absorptionsvermögen im kurzw. Maximum %	Absorptionsvermögen im langw. Maximum %	Abs. Vermehrung im kurzw. Maximum %	Abs. Vermehrung im langw. Maximum %
1	250 mm HCl		39,1	33,0		
2	250 mm HCl + 500 mm	He	41,2	34,6	2,1	1,6
3		H_2	43,8	37,3	4,7	4,3
4		Ar	44,1	37,6	5,0	4,6
5		N_2	46,9	40,4	7,8	7,4
6		CO_2	53,0	46,7	13,9	13,7

Wir wollen nun aus der gefundenen Absorptionsvermehrung Schlüsse ziehen auf den Wirkungsdurchmesser, der für die Wechselwirkung zwischen HCl und dem jeweilig zugesetzten Fremdgas maßgebend ist. Wir verstehen dabei unter dem Wirkungsdurchmesser ϱ den Abstand der Molekülmittelpunkte während des Stoßes, also die Summe der Radien der Stoßpartner.

Man stellt sich nun den Stoßmechanismus so vor, daß nur während der im Verhältnis zur Flugzeit kurzen Dauer eines Stoßes die Eigenfrequenz des absorbierenden Moleküls gestört wird und das Molekül danach die alte Frequenz wieder annimmt, wobei jedoch die Phase gegenüber dem ungestörten Wellenzug geändert sein wird. Die Fourier-Analyse einer solcher Schwingung, die bei jedem Zusammenstoß ihre Phase ändert, ergibt genau wie nach der Lorentzschen Theorie[1]) eine Dispersionsverteilung mit der Halbwertsbreite δ, die im Kreisfrequenzmaß gleich der Stoßzahl pro Sekunde ist.

Diese Bedingung ergibt eine Beziehung zwischen der Linienbreite δ und dem Stoßdurchmesser ϱ nach den Formeln der kinetischen Gastheorie, wobei jedoch die gaskinetischen durch die optischen Durchmesser zu ersetzen sind.

---

[1]) H. A. Lorentz, Proc. Amsterdam **8**, 591, 1906.

Die ausgeführten Messungen erlauben nun, die Linienbreiten zu bestimmen. Die Absorption an einer Stelle ν_i (Spektrometereinstellung) ist gegeben durch den Ausdruck

$$A_{\nu_i} = 1 - \frac{\int_0^\infty e^{-K_\nu \cdot x} J_\nu \varrho(\nu - \nu_i)\,\mathrm{d}\nu}{\int_0^\infty J_\nu \varrho(\nu - \nu_i)\,\mathrm{d}\nu},$$

wobei K_ν den Absorptionskoeffizienten und x die Schichtdicke bedeuten. $J_\nu\,\mathrm{d}\nu$ ist die in das Spektrometer eintretende Strahlungsenergie des Intervalls $\mathrm{d}\nu$, $J_\nu \varrho(\nu - \nu_i)\,\mathrm{d}\nu$ die austretende Energie dieses Intervalls. $\varrho(\nu - \nu_i)$ ist nur für kleine Werte von $|\nu - \nu_i|$ entsprechend der Breite des Spektrometerspaltes von Null verschieden. Es wird nun die Fläche unterhalb der Absorptionskurve zwischen den Grenzen ν_1 und ν_2, d. h. das Integral

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} A_{\nu_i}\,\mathrm{d}\nu_i = (\nu_2 - \nu_1) - \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} \mathrm{d}\nu_i \int_0^\infty e^{-K_\nu x} J_\nu \varrho(\nu - \nu_i)\,\mathrm{d}\nu}{\int_0^\infty J_\nu \varrho(\nu - \nu_i)\,\mathrm{d}\nu}$$

betrachtet, wobei das Intervall $\nu_1 \ldots \nu_2 \gg$ die Spaltbreite sein, aber in ihm J_ν noch als konstant angesehen werden soll. Vertauscht man in dem Doppelintegral die Integrationsfolge und berücksichtigt man, daß das $\int_{\nu_1}^{\nu_2} J_\nu\, \varrho(\nu - \nu_i)\,\mathrm{d}\nu_i$ nur für $\nu_1 < \nu < \nu_2$ von Null verschieden und in diesem Falle gleich dem Integral im Nenner, also unabhängig von ν ist, so vereinfacht sich die Gleichung, indem die durch die endliche Spaltbreite bedingte Intensitätsverteilung herausfällt. Es bleibt:

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} A_{\nu_i}\,\mathrm{d}\nu_i = (\nu_2 - \nu_1) - \int_{\nu_1}^{\nu_2} e^{-K_\nu x}\,\mathrm{d}\nu.$$

Für den Fall, daß es sich um äquidistante Linien gleicher Breite und Intensität handelt, von denen mehrere in das den Spalten entsprechende Intervall fallen, wird A_{ν_i} konstant und läßt sich aus dem Integral herausnehmen. Man erhält dann:

$$A_{\nu_i} = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} (1 - e^{-K_\nu x})\,\mathrm{d}\nu}{(\nu_2 - \nu_1)}. \qquad (1)$$

In der Umgebung der Maxima der Bande darf man diese Idealisierung vornehmen, ohne wesentliche Fehler zu machen, da dort die Linien nicht nur gleiche Breite, sondern auch angenähert gleichen Abstand und gleiche Intensität haben. Man kann nun auch nachträglich, statt über das ganze Intervall $\nu_2 - \nu_1$ zu integrieren, den Bereich auf eine einzige Linie beschränken, denn der Bruch rechts ändert seinen Wert nicht, wenn man nur von der Mitte einer Linie bis zur Mitte der Nachbarlinie integriert und durch dieses Intervall dividiert.

Für den Verlauf von K_ν wurde nach V. Weisskopf und H. Becker (l. c.) die Dispersionsverteilung

$$K_\nu = \frac{C}{(\nu - \nu_0)^2 + \delta_\nu^2} \tag{2}$$

angesetzt, wobei δ_ν die halbe Halbwertsbreite ist, d. h. $2\,\delta_\nu$ der Abstand der Punkte, bei denen K_ν auf die Hälfte seines Maximalwertes bei $\nu = \nu_0$ gesunken ist. C ist eine Konstante, die so zu bestimmen ist, daß Gleichung (1) erfüllt ist.

Für die Absorption von $^1/_3$ Atm. HCl und 30,5 cm Schichtdicke können nun obige Formeln ausgewertet werden. δ_ν ist aus den Arbeiten von H. Becker (l. c.) und D. G. Bourgin (l. c.) zu entnehmen. Da der Kopplungseffekt keine Rolle spielt und die Stoßdämpfungsbreite proportional mit dem Druck zunimmt, darf man aus der Arbeit von H. Becker von seinen gemessenen Werten zu unserem Druck von $^1/_3$ Atm. extrapolieren. Man kommt dann für die Wellenlänge $\lambda = 1{,}746\ \mu$ zu dem Wert $2\,\delta = 0{,}70$ Å. Im Frequenzmaß wird die Linienbreite unabhängig von der Wellenlänge, wir haben also mit einer Halbwertsbreite $\delta_\nu = 3{,}45 \cdot 10^9\ \mathrm{sec}^{-1}$ zu rechnen. Zu genau demselben Wert kommt D. G. Bourgin (l. c.) bei seinen Untersuchungen an der Bande bei 3,46 μ. Er berechnet bei Atmosphärendruck den Abstand der Punkte halber Maximalintensität, also $2\delta_\nu = 2{,}1 \cdot 10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}$, d. h. für 250 mm Hg ist auch aus seinen Messungen der Wert $\delta_\nu = 3{,}45 \cdot 10^9\ \mathrm{sec}^{-1}$ zu entnehmen. D. M. Dennison (l. c.) hat auf Grund theoretischer Untersuchungen aus den Versuchen von R. F. Paton[1]) den Wirkungsdurchmesser für Stöße von HCl-Molekülen untereinander berechnet, jedoch macht er keine Angaben über die wahre Linienbreite. Es wurde aus seinem berechneten Wirkungsdurchmesser mit Hilfe der von ihm hergeleiteten Formeln für den Verlauf des Absorptionskoeffizienten die Linienbreite berechnet und ein Wert von $4{,}04 \cdot 10^9\ \mathrm{sec}^{-1}$ gefunden. Da die von ihm benutzten Formeln etwas von den auch neuerdings von Weisskopf be-

[1]) R. F. Paton, Phys. Rev. **15**, 541, 1920.

nutzten abweichen, wurde der Wert $\delta_\nu = 3{,}45 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$ in den Rechnungen bevorzugt.

In der Arbeit von D. G. Bourgin (l. c.) findet sich auch eine Angabe über den integralen Absorptionskoeffizienten der stärksten (dritten) Linie des kurzwelligen Zweiges:

$$\alpha_3 = \int_0^\infty K_\nu \,\mathrm{d}\,\nu = \frac{\pi C}{\delta_1} = 49{,}0 \cdot 10^{10}\,\mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{sec}^{-1},$$

wobei hier δ_1 die Linienbreite für 1 Atm. bedeutet. Damit ist dann auch ein Wert für C in Formel (2) gegeben.

Es wurde nun noch das Isotop des Chlors mit der Masse 37 wegen seiner starken Intensität in den Rechnungen berücksichtigt. Der Abstand der Linien des HCl von den Hauptlinien beträgt $\Delta\nu = 6{,}78 \cdot 10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}$, das Mengenverhältnis $Cl_{35} : Cl_{37}$ ist 3 : 1. Es wurde im Abstand $\Delta\nu$ eine neue Linie mit derselben Halbwertsbreite angesetzt und das C entsprechend dem Verhältnis 3 : 1 unter die beiden Komponenten aufgeteilt. Die K_ν-Werte wurden superponiert, wobei die nächste Hauptlinie mit der gleichen Intensität angesetzt wurde, was wohl im Maximum der Bande berechtigt ist. Ebenso wurde das Isotop der nächsten Linie berücksichtigt. Damit wurde der Integrand $1 - e^{-K_\nu x}$ der Formel (1) als Funktion von ν von der Mitte der stärksten Linie bis zur Mitte der nächsten Hauptlinie gezeichnet (Fig. 2). In der Fig. 2 ist als Beispiel die auf diese Weise erhaltene Kurve für die Absorption von 250 mm Hg Chlorwasserstoff und 30,5 cm Schichtdicke gezeigt. Das Verhältnis des Flächeninhalts dieser so berechneten Kurven zwischen den angegebenen Grenzen zu dem $\int_{\nu_1}^{\nu_2} \mathrm{d}\,\nu$ mußte dann die Absorption des HCl von $^1/_3$ Atm. an der Stelle des kurzwelligen Maximums der Bande ergeben.

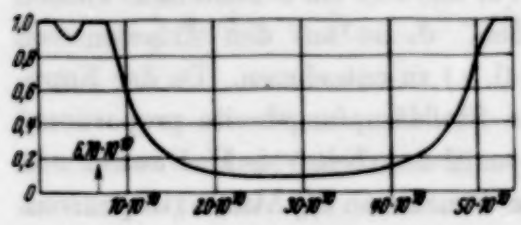


Fig. 2. $1 - e^{-K_\nu x}$ für $^1/_3$ Atm. HCl bei 30,5 cm Schichtdicke.

Mit den Werten aus der Arbeit von D. G. Bourgin (l. c) ergab sich eine etwas zu große Absorption. Es wurde nun, da δ der weitaus sicherere Faktor ist, bei gleichem δ der Wert von C so verändert, daß sich nach dieser Methode der tatsächlich im Maximum der Bande bei 3,4 μ gemessene Wert 39,1 % ergab. Der zu dem benötigten Wert von C gehörende Wert von $\alpha = \int K_\nu \,\mathrm{d}\nu$, umgerechnet für 1 Atm. $\alpha = 27 \cdot 10^{10}$, ist wesentlich kleiner

als der von Bourgin für die stärkste Linie angegebene Wert $\alpha = 49 \cdot 10^{10}$. Das war auch zu erwarten, da zur Berechnung von (1) lauter gleich intensive Linien angesetzt waren. Bildet man einen Mittelwert von α aus den Linien in der Umgebung des Maximums, soweit sie in das vom Spalt bedeckte Intervall fallen, so erhält man einen Wert $\alpha \sim 33 \cdot 10^{10}$. Zu etwa diesem Wert kam Verfasser bei einer probeweisen Berechnung ohne Berücksichtigung des Isotops, das ja auch in der Arbeit von Bourgin nicht beachtet ist. Berücksichtigt man das Isotop, d. h. erstreckt man die Integration über beide Komponenten, so kommt man zu dem obigen, etwas kleineren Wert.

Die Linienbreite, die der durch die Zusatzgase vermehrten Absorption zuzuordnen ist, wurde dadurch gefunden, daß nunmehr versuchsweise die Linienbreite vergrößert und dafür das maximale K_ν in demselben Verhältnis erniedrigt wurde, so daß das $\int K_\nu \, d\nu$ seinen konstanten Wert beibehielt. Es ist zwar, z. B. bei H. Becker (l. c.) bei vermehrtem Druck ein leichtes Absinken von α beobachtet worden, doch dürfte innerhalb der hier gebrauchten Druckunterschiede dieser Effekt keine wesentliche Rolle spielen.

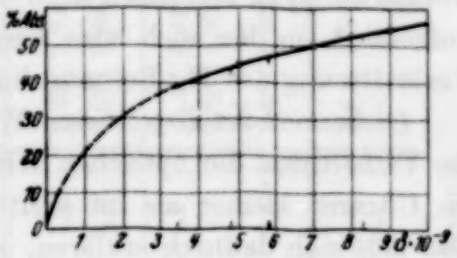


Fig. 3.

Mit verschiedenen Linienbreiten wurden wieder die Absorptionen nach Formel (1) bestimmt. Es ergab sich die Kurve 3, die also die prozentuale Absorption in Abhängigkeit von der Linienbreite darstellt, aus der die zu den wirklich gemessenen Absorptionsvermehrungen gehörenden Linienbreiten entnommen wurden. Diese Linienbreiten sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

	$^1/_3$ Atm. HCl	$^1/_3$ Atm. HCl + $^2/_3$ Atm.				
		He	H_2	Ar	N_2	CO_2
$\delta_\nu \cdot 10^{-9}$	3,45	4,0	4,78	4,82	5,78	8,25

Was die Genauigkeit der Resultate anbetrifft, so kann gesagt werden, daß diese in derselben Größenordnung liegen wird, mit der die Linienbreite von HCl allein bestimmt ist, da die hier ermittelten Linienbreiten nicht absolut bestimmt sind, sondern nur in ihrem Verhältnis zu der von HCl allein. Diese Verhältnisse sind aber ziemlich unempfindlich gegenüber der genauen Wahl von C, so daß ein Fehler in der Bestimmung von C nur sehr geringen Einfluß haben würde, da er sich bei allen Rechnungen wiederholt.

Aus der kinetischen Gastheorie folgt nun:

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi\delta_r = 4\varrho_1^2 N_1 \cdot \sqrt{\frac{\pi k T}{m_1}} + 2\varrho_2^2 N_2 \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \cdot 2\pi k T},$$

wobei sich der erste Summand auf die Stöße der HCl-Moleküle mit gleichartigen, der zweite auf diejenigen mit fremden Molekülen bezieht. N_1, N_2 sind die Anzahl der HCl- bzw. Fremdgasmoleküle pro Kubikzentimeter, ϱ_1 der Stoßdurchmesser HCl gegen HCl, ϱ_2 derjenige von HCl gegen das Zusatzgas, m_1, m_2 Molekelmassen, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur. Für $^1/_3$ Atm. HCl allein fällt der zweite Summand fort, man kann danach ϱ_1 berechnen. Für die Zusatzgase behält der erste Summand $= 2\pi\delta_r^0$ (δ_r^0 die Halbwertsbreite von $^1/_3$ Atm. HCl allein) immer dieselbe Größe, es folgt also:

$$2\pi(\delta_r - \delta_r^0) = 2\varrho_2^2 \cdot N_2 \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \cdot 2\pi k T}, \qquad (3)$$

woraus die ϱ_2 zu berechnen sind. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 3 aufgeführt, in der auch zum Vergleich die entsprechenden Werte für die Verbreiterung der Hg-Resonanzlinien und der Na-*D*-Linien tabelliert sind.

Diskussion der Ergebnisse. Wie man aus der Tabelle 3 entnimmt, sind die Verhältnisse der optischen Wirkungsdurchmesser zu den gaskinetischen im Ultrarot kleiner als im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet. Das läßt sich dadurch erklären, daß man es im sichtbaren Spektrum mit angeregten Atomen zu tun hat, die leichter gestört werden können als die Schwingungen im Ultrarot, bei denen sich die Elektronen im Grundzustand befinden. Was hier besonders auffällt, ist der kleine Wert von He, der sogar unterhalb des gaskinetisch berechneten Durchmessers liegt. Man kann ihn deshalb auch nicht als reell ansehen, da die He-Atome schon reflektiert werden, ehe sie diesen Abstand vom HCl-Molekül erreicht haben. Daß die Wirkungsdurchmesser so klein errechnet werden, liegt an der theoretischen Definition von ϱ. ϱ war ja der Abstand, in dem die Moleküle aneinander vorbeifliegen müssen, um die Phase des absorbierenden Atoms um einen Betrag ~ 1 zu ändern. Man hat sich nun vorzustellen, daß die He-Atome selbst bei einem gaskinetischen Stoß nicht in der Lage sind, die Phase um einen solchen Betrag zu ändern. Die Linienbreite, die proportional der Zahl der Zusammenstöße sein soll, ist kleiner, als sie nach der gaskinetischen Stoßzahl sein müßte. Da in der bisher vorliegenden Theorie der Stoßverbreiterung das Verhalten der Gase allein durch den Wirkungsradius charakterisiert wird, so muß dieser verkleinert werden, wenn die Beziehung $2\pi\delta = 1/\tau$ gelten soll.

Weiterhin findet man eine Vertauschung in der Reihenfolge Ar und N_2 gegenüber den Untersuchungen an den Hg- und Na-Linien, was dafür spricht, daß die verbreiternde Wirkung nicht von der Art des Zusatzgases allein abhängt. Dieselbe Reihenfolge wie in den vorliegenden Untersuchungen wurde bei der Verbreiterung von HCl-Linien bereits von H. W. Kussmann [1]) im langwelligen Ultrarot und W. Lasareff (l. c.) an der Rotationsschwingungsbande gefunden. Letzterer hat zwar nur Ar und Luft untersucht, was aber bei dem hohen Stickstoffgehalt der Luft im wesentlichen dem Verhältnis Ar und N_2 gleichkommt. Verfasser hat auch die Absorptionsvermehrung bei Luftzusatz untersucht und einen dicht bei N_2 liegenden Wert beobachtet. Auch bei den Messungen von M. Wimmer an der CO_2-Bande bei 4,27 μ ist die Reihenfolge Ar — Luft — N_2, jedoch findet er seltsamerweise die größte Wirkung bei Zusatz von H.

Tabelle 3.

Optisch wirksame Gase		Kein Fremdgas	Zusatzgase: He	H_2	Ar	N_2	CO_2	Bemerkungen
HCl	ϱ bestimmt aus der Linienbreite nach Formel 3	11,95	2,25	2,97	5,37	6,68	10,15	Sämtliche Wirkungsdurchmesser sind in Å angegeben Handb. d. Phys., Bd. XXII, 1926
	ϱ gaskinetisch	3,25	2,57	2,82	3,11	3,19	3,32	
Hg	ϱ bestimmt aus der Linienbreite der Hg Resonanzlinie 2537	—	—	5,27	9,44	8,05	11,2	Füchtbauer, Joos u. Dinkelacker
		—	3,88	4,95	7,85	7,15	—	Zemanski
		—	5,1	—	8,8	—	—	Kunze
	ϱ gaskinetisch	3,5 *)	2,69	2,95	3,24	3,32	3,45	Handb. d. Phys., Bd. XXII, 1926
Na	ϱ bestimmt aus der Linienbreite der Na-*D*-Linien	—	5,6	5,8	9,0	8,3	—	Schütz
		—	—	—	7,9	7,7	—	Minkowski

*) Aus Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen.

[1]) H. W. Kussmann, ZS. f. Phys. **48**, 831, 1928; M. Wimmer, Ann. d. Phys. **81**, 1091, 1926.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Hettner im Physikalischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin ausgeführt. An dieser Stelle sei es mir erlaubt, meinem verehrten Herrn Lehrer, Prof. Hettner, meinen aufrichtigen Dank für die wertvollen Ratschläge und für sein stets förderndes Interesse an meiner Arbeit auszusprechen. Die Quarzplatten wurden aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft freundlichst zur Verfügung gestellt. Die Edelgasbomben wurden dem Institut von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen (Höllkriegelskreuth) überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Berlin, im Juli 1933.

Röntgenemissionsspektrum und chemische Bindung.

III. Über das $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett des Schwefels in verschiedenen Sulfiden.

Von **Osvald Lundquist** in Lund.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1934.)

Als Ergänzung einer früher veröffentlichten Arbeit über das $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett des Schwefels in verschiedenen Verbindungen werden unten die Meßergebnisse für eine größere Anzahl von Sulfiden wiedergegeben. Ein schwacher Einfluß der chemischen Bindung auf die Lage des Dubletts kann nachgewiesen werden.

In einer früheren Mitteilung habe ich die Resultate einer Untersuchung nach der Sekundärstrahlungsmethode über das $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett des Schwefels veröffentlicht[1]). Für die vier hierbei untersuchten Sulfide Cr_2S_3, CuS, ZnS und Ag_2S konnten keine außerhalb der Fehlergrenzen liegenden Differenzen in der Lage des Dubletts nachgewiesen werden. Andererseits hat aber Faessler[2]) unter Verwendung von MgS, CaS, MnS, FeS, ZnS, As_2S_5 und SnS_2 als emittierenden Substanzen kleine Differenzen in der Lage des Dubletts gefunden. Es schien mir deshalb zweckmäßig, meine Untersuchungen auf eine größere Anzahl von Sulfiden auszudehnen. Die hierbei erhaltenen Resultate bestätigen den Befund von Faessler, daß ein geringer Einfluß des vom Schwefelatom gebundenen Atoms auf die Lage des $K\alpha_1\alpha_2$-Dubletts nachweisbar ist. Ich will unten meine Meßergebnisse mitteilen.

Für die vorliegende Untersuchung ist dieselbe Röntgenröhre verwendet worden, die ich früher bei den Aufnahmen des $K\alpha_1\alpha_2$-Dubletts des Chlors benutzt habe[3]). Der Röntgenspektrograph nud die übrigen experimentellen Anordnungen sind dieselben wie bei den früheren Untersuchungen von Schwefel. Als Bezugslinie dient wie dort die $K\alpha_1$-Linie des Kobalts in der dritten Ordnung, die hier mit Kathodenstrahlenanregung aufgenommen worden ist. Die untersuchten Sulfide sind: MgS, Al_2S_3, CaS, FeS, NiS, Cu_2S, CdS, SnS_2, Sb_2S_3 und BaS.

Die Meßergebnisse sind — zusammen mit den aus meiner früheren Arbeit entnommenen Messungen für die Sulfide Cr_2S_3, CuS, ZnS und Ag_2S — in Tabelle 1 zusammengestellt. Da der maximale Meßfehler des Abstandes a zwischen Bezugslinie und Schwefellinie 0,01 mm betragen dürfte und die

---

[1]) O. Lundquist, ZS. f. Phys. **77**, 778, 1932. — [2]) A. Faessler, ebenda **72**, 734, 1931. — [3]) O. Lundquist, ebenda **83**, 85, 1933.

durchschnittliche Dispersion 7,3 X-E./mm ist, muß man mit einer Unsicherheit in den λ-Werten von etwa $\pm$ 0,07 X-E. rechnen.

Tabelle 1.

Substanz	$K\alpha_1$			$K\alpha_2$			$\Delta\lambda$	$\delta\lambda$	δV
	a mm	λ X-E.	ν/R	a mm	λ X-E.	ν/R	X-E.	X-E.	Volt
MgS	0,859	5361,46	169,962	1,251	5364,30	169,872	2,84	0,63	0,27
Al_2S_3	0,838	61 31	9,967	1,234	64,18	9,876	2,87	0.48	0,21
CaS	0,849	61,39	9,964	1,241	64,23	9,874	2,84	0,56	0,24
Cr_2S_3	0,816	61,15	9,972	1,209	64,00	9,882	2,85	0,32	0,14
FeS	0,819	61,17	9,971	1,214	64,04	9,880	2,87	0,34	0,15
NiS	0,816	61,15	9,972	1,205	63,97	9,883	2,82	0,32	0,14
Cu_2S	0,812	61,12	9,973	1,205	63,97	9,883	2,85	0,29	0,12
CuS	0,805	61,07	9,974	1,203	63,95	9,883	2,88	0,24	0,10
ZnS	0,816	61,15	9,972	1,202	63,95	9,883	2,80	0,32	0,14
Ag_2S	0,811	61,11	9,973	1,207	63,98	9,882	2,87	0,28	0,12
CdS	0,827	61,23	9,969	1,213	64,03	9,881	2,80	0,40	0,17
SnS_2	0,807	61,08	9,974	1,208	63,99	9,882	2,91	0,25	0,11
Sb_2S_3	0,824	61,21	9,970	1,215	64,04	9,880	2,83	0,38	0,16
BaS	0,820	61,18	9,971	1,211	64,01	9,881	2,83	0,35	0,15

In der achten Spalte der Tabelle 1 ist die Wellenlängendifferenz der beiden Dublettkomponenten angegeben. Die $\Delta\lambda$-Werte zeigen, daß der Komponentenabstand innerhalb der Fehlergrenzen von der chemischen Bindung des Schwefelatoms unabhängig ist. Als Mittelwert ergibt sich $\Delta\lambda = 2{,}85$ X-E. Um die Meßergebnisse übersichtlicher darzustellen, sind in Fig. 1 die Lage der $K\alpha_1$-Linie der verschiedenen Sulfide und die Fehlergrenzen der λ-Werte graphisch wiedergegeben. Aus der Figur kann ein schwacher Einfluß der chemischen Bindung auf die Lage des Dubletts abgelesen werden. Das kürzestwellige Dublett zeigt CuS, das längstwellige ist mit MgS erhalten worden. Die Differenz beträgt für die α_1-Linie 0,39 X-E. Fig. 1 zeigt weiter, daß die α_1-Linien der meisten Sulfide in dem engen Intervall 5361,07 bis 5361,23 X-E. gelegen sind. Nur die Verbindungen MgS, Al_2S_3 und CaS liegen außerhalb dieses Bereiches. In Fig. 2 sind die Aufnahmen von MgS und SnS_2 in etwa dreifacher Vergrößerung wiedergegeben[1]). Die Lage der α_1-Linie des freien Elements

[1]) Die plötzliche Änderung der kontinuierlichen Schwärzung der Platten zwischen der Bezugslinie und der S $K\alpha_1$-Linie rührt daher, daß die rechte Hälfte der Platten, auf welche die Schwefellinien fallen, während der Aufnahme der Bezugslinie durch einen Schirm verdeckt waren (vgl. S. 88 und 91 der in der Fußnote 3 auf der vorigen Seite angeführten Arbeit). Dies hat auch zur Folge, daß die $K\alpha_2$-Linie des Kobalts in dem Schirm absorbiert wird und deshalb auf den Platten nicht zum Vorschein kommt. Sie würde sonst rechts von und dicht an der S $K\alpha_2$-Linie liegen.

— rhomb. Schwefel — ist auch in Fig. 1 angegeben. Der Wellenlängenwert 5360,83 X-E. ist meinen früheren Messungen entnommen. Die Dublette der Sulfide sind offenbar sämtlich längerwellig als das Dublett des freien Elements. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Lage der α-Dublette von der Lage der K-Absorptionskanten. Lindh, der die K-Absorptions-

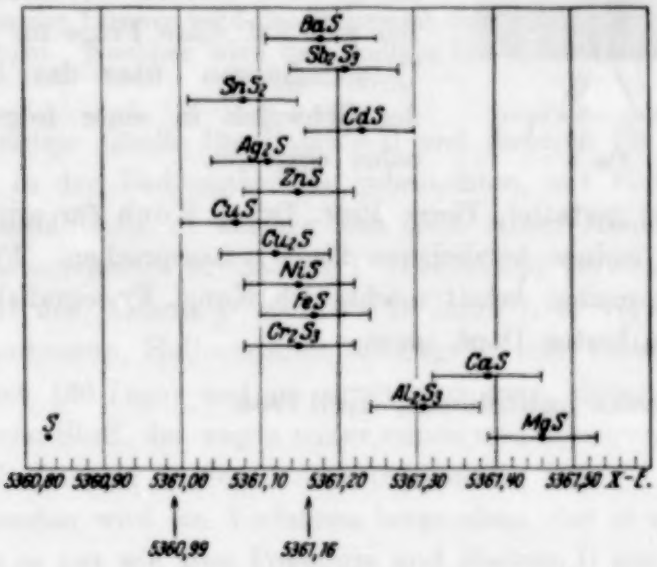


Fig. 1. Wellenlänge der S $K\,\alpha_1$-Linie.

spektren der Sulfide eingehend untersucht hat, findet für die Absorptionskanten der verschiedenen Sulfide Wellenlängenwerte, die über einen Bereich von etwa 6 X-E. verteilt sind und *zu beiden Seiten* des Wellenlängenwertes des freien Elements gelegen sind[1]).

In der neunten Spalte der Tabelle 1 sind die Verschiebungen $\delta\lambda$ der α_1-Linie der Sulfide relativ zu der α_1-Linie des freien Elements angegeben. Die letzte Spalte enthält die den $\delta\lambda$-Werten entsprechenden in Volt ausgedrückten Energiedifferenzen.

Die hier nach der Sekundärstrahlungsmethode erhaltenen Ergebnisse weichen teilweise von meinen älteren mit der Primärmethode (Kathodenstrahlenanregung) gewonnenen ab[2]). Bei Kathodenstrahlenanregung wurden sowohl mit Kupfer als auch mit Aluminium als Antikathodenmaterial für die verschiedenen Sulfide α-Dublette erhalten, deren α_1-Linien sämtlich zwischen den Grenzen 5360,99 und 5361,16 X-E. gelegen sind. Innerhalb dieser Grenzen liegen auch die α_1-Linien der Dublette, die er-

[1]) A. E. Lindh, Dissertation, Lund 1923. — [2]) O. Lundquist, ZS. f. Phys. **60**, 642, 1930; Dissertation, Lund 1931.

halten wurden, wenn die Antikathode — aus Al, Fe, Ni, Cu, Zn oder Ag — mit dem freien Element eingerieben war. Die Diskrepanzen der Ergebnisse der beiden Versuchsmethoden scheinen ausschließlich von den Umwandlungen herzurühren, welche die Präparate bei der Kathodenstrahlenanregung infolge der starken Erwärmung erleiden. Ich will auf diese Frage im Anschluß an Untersuchungen über das $K\beta$-Spektrum des Schwefels in einer folgenden Arbeit näher eingehen.

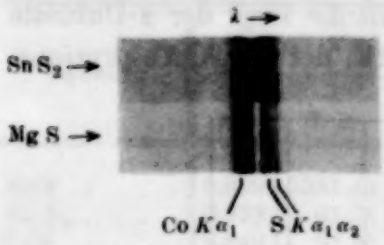


Fig. 2.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. J. Koch für sein stetes Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Für finanzielle Unterstützung meiner Arbeit möchte ich Kungl. Fysiografiska Sällskapet i Lund meinen besten Dank sagen.

Lund, Fysiska institutionen, April 1934.

Über die Gewinnung von Radium D und Polonium.

Von **T. Bjerge** in Kopenhagen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. April 1934.)

Die radioaktive Schicht alter Emanationsröhrchen wird mittels Flußsäure abgeätzt. Aus der Lösung wird das Polonium durch Ausfällen auf Silber oder Nickel gewonnen. Nachher wird das Radium D als PbO_2 elektrolytisch ausgeschieden.

Eine wichtige Quelle für Radium D und dadurch für Polonium hat man in den in der Radiumtherapie gebrauchten, mit Radiumemanation gefüllten Glasröhrchen, in welchen sich nach einem Monat ungefähr die ganze Emanationsmenge in Radium D (Bleiisotop) verwandelt hat. Die Halbwertszeit des Radium D ist etwa 22 Jahre[1]; es verwandelt sich in Ra E [Wismutisotop, Halbwertszeit 5,0 Tage[2])] und weiter in Polonium (Halbwertszeit 136 Tage) und ist somit eine gute, dauernde Quelle für diesen letzteren Stoff, der wegen seiner reinen und homogenen α-Strahlung eine große Bedeutung in der Atomkernforschung hat.

Im folgenden wird ein Verfahren besprochen, das es erlaubt, schnell und bequem so gut wie alles Polonium und Radium D aus den Röhrchen zu gewinnen. Die Erfahrungen sind durch mehrere Versuche mit kleinen Mengen, und zuletzt durch die Behandlung der Hauptmenge von etwa 14 Millicurie gewonnen.

1. Auflösen der aktiven Schicht.

Die Röhrchen werden in einem Achatmörser sorgfältig pulverisiert. Um zu vermeiden, daß die Stückchen herausspringen, kann man den Mörser mit einem Stück Gummischlauch straff umgeben (Fig. 1). Nachher wird das Glaspulver mittels eines Pinsels in ein Becherglas gefegt. Auch der feinste Staub muß möglichst quantitativ mitgenommen werden, da nach meinen Erfahrungen eben dieser sehr radioaktiv ist.

Die radioaktiven Stoffe haben ihren Sitz in einer Schicht von weniger als 10^{-4} cm Dicke, in welche die Atome durch Rückstoß gelangt sind. I. Curie[3]) bringt diese Schicht durch mehrmaliges Kochen mit Königswasser in Lösung, wonach die radioaktiven Stoffe durch Fällungen mit Schwefelwasserstoff und durch andere Prozesse, die aus der anorganischen Analyse

---

[1]) E. Walling, ZS. f. Phys. **87**, 603, 1934. — [2]) E. Rutherford, J. Chadwick u. C. D. Ellis, Radiations from radioactive substances, Cambridge 1930. — [3]) I. Curie, Journ. chim. phys. **22**, 472, 1925.

bekannt sind, rein hergestellt werden. Die Röhrchen, die mir zur Verfügung standen, waren aus Kalkglas. Durch mehrtägige Erwärmung derselben (auf Wasserdampfbad) mit Königswasser konnten nur etwa 75% des aktiven Stoffes in Lösung gebracht werden, während die übrigbleibenden 25% hartnäckig festgehalten wurden. Außerdem war es bei den Messungen ein Nachteil, daß die Lösung nicht vollständig eingedampft werden konnte, sondern der Rückstand hygroskopisch war (s. unten). Auf Vorschlag von Dr. J. C. Jacobsen habe ich deshalb Flußsäure versucht, und zwar mit gutem Erfolg. Die quantitativen Verhältnisse werden am besten durch die Resultate der Behandlung der Hauptmenge erläutert: Etwa 2000 Röhrchen (Gewicht 16 g) wurden pulverisiert. In einem Pyrexbecherglas wurde das Pulver eine Stunde lang mit 40 cm³ 4%iger Flußsäure und 10%iger Salpetersäure unter lebhaftem Rühren (bei gewöhnlicher Temperatur) behandelt. Nach mehrmaligem Nachspülen mit 10%iger Salpetersäure enthielt das Pulver noch 15% der ursprünglichen Ra D-Menge. Es wurde daher noch 2 Stunden mit 20 cm³ 3%iger HF, 10%iger HNO_3 geätzt und wieder gespült; jetzt war der Gehalt an Ra D weniger als 0,5%.

Fig. 1.

Zu der Gesamtmenge der Lösung wurde ungefähr 1 mg Bleinitrat hinzugefügt[1]), und nachdem die Lösung auf Ra D- und Poloniumgehalt hin geprüft worden war (s. unten), wurde sie auf dem Wasserbade völlig eingedampft und der Rückstand in 40 cm³ 0,4 n Salpetersäure in der Wärme (teilweise) gelöst. Der ungelöste Rest (wesentlich Kieselsäure) kann ohne Schaden in der Flüssigkeit verbleiben.

2. Gewinnung des Poloniums.

Nachdem die radioaktiven Stoffe so in Lösung gebracht worden sind, müssen sie gereinigt und getrennt werden. Dazu habe ich den elektrochemischen Weg vorgezogen. O. Erbacher und K. Philipp[2]) haben die elektrochemische Abscheidung von Polonium und Ra E aus einer reinen

[1]) Wenn das Ra D als Muttersubstanz für Ra E oder Polonium dienen soll, ist dies belanglos. Nur in Ausnahmefällen dürfte reines, von zugesetztem Blei freies Ra D überhaupt verwendet werden. In einem Vorversuch, allerdings nur mit ungefähr 0,1 Millicurie Ra D, wurden ohne Bleizusatz nur etwa 5% als PbO_2 bei sechsstündiger Elektrolyse (s. unten) gewonnen, während in einem Parallelversuch mit Bleizusatz alles gewonnen wurde. — [2]) O. Erbacher u. K. Philipp, ZS. f. Phys. **51**, 309, 1928.

Ra D-Lösung sorgfältig untersucht, weshalb auf ihre Arbeit verwiesen werden kann. Da es aber von Bedeutung ist, daß man den größten Teil des Poloniums auch schon aus der oben genannten sehr unreinen Lösung gewinnen kann, werde ich meine diesbezüglichen Erfahrungen kurz darstellen. (Auch den größten Teil des Ra E kann man ohne weiteres gewinnen; dies ist aber ohne wesentliche Bedeutung, da wegen der kurzen Halbwertszeit des Ra E die Gleichgewichtsmenge in der gereinigten Ra D-Lösung schnell entstehen wird). Nach einem Verfahren, das auf Marckwald zurückzuführen ist, gewinnt man Polonium aus seiner Lösung einfach durch Eintauchen eines Nickel- oder Silberbleches. Auch aus der obengenannten unreinen Lösung erhält man auf diese Weise ohne weiteres etwa 90% des Poloniums. Um nur die eine Seite des Bleches mit Polonium zu bedecken, klebt man das Blech mittels Picein, z. B. ans Ende eines Glasspatels und taucht diesen in die Flüssigkeit hinein. Lebhaftes Rühren ist notwendig und wird vielleicht am bequemsten dadurch hervorgebracht, daß das Becherglas an der senkrechten Achse eines Wassermotors befestigt und in Rotation versetzt wird (ungefähr 200 Umdrehungen /Minute), während der Spatel festgehalten wird. Auf Silber setzt sich das Polonium ohne Ra E ab; in salpetersaurer Lösung erfolgt diese Abscheidung allerdings sehr träge, fügt man aber ein wenig Salzsäure hinzu, so erhält man im Laufe einer Nacht 50% oder mehr. Schneller und mit größerer Ausbeute geht die Ausfällung auf Nickel vor sich, wobei allerdings auch ein großer Teil des Radium E mit ausgefällt wird.

Als Beispiel sei erwähnt, daß aus der obengenannten 0,4 n salpetersauren Lösung mit Zusatz von etwas Salzsäure[1]) etwa 85% (12 Millicurie) des vorhandenen Poloniums und 50% des Ra E im Laufe einer Nacht auf 0,8 cm^2 Nickel ausgeschieden wurden (auch ohne Salzsäure geht es ziemlich gut). Auf ein neues, kleineres Nickelblech wurden im Laufe der nächsten Nacht weitere 7% des ursprünglichen Poloniums und 10% des Ra E ausgeschieden.

Das Ra E kann man entfernen, indem man das Nickelblech in konzentrierter Salpetersäure löst, diese Lösung verdünnt, Salzsäure hinzufügt und ein Silberblech hineintaucht. Umgekehrt kann man das Polonium aus einem Silberblech auf ein Nickelblech überführen durch Lösung in Salpetersäure, Fällung des Silbers als Chlorid und Hineintauchen

[1]) Die Stärke der Säuren ist dadurch bestimmt, daß in einer zu sehr verdünnten Säure der Prozeß zu langsam vonstatten geht, in einer zu stark konzentrierten hingegen das Silber oder Nickel zu schnell in Lösung gelangt. I. Curie u. F. Joliot (Journ. chim. phys. **28**, 201, 1931) empfehlen 0,1 bis 0,5 n HNO_3 + 0,1 *n* HCl.

des Nickelbleches in die so von Silber befreite Lösung[1]). [Wenn man das Polonium durch Destillation konzentrieren will[2]), muß es sich auf hochschmelzender Unterlage, z. B. Nickel, befinden]. Allerdings muß man bei diesen Überführungen mit einem Verlust von etwa 10% rechnen. In zwei Versuchen wurde festgestellt, daß die auf Nickel ausgeschiedene Ra D-Menge unterhalb der Grenze der Meßbarkeit lag, was bei diesen Versuchen bedeutete, daß höchstens 0,1% bzw. 1% der vorhandenen Ra D-Menge ausgefällt worden war.

3. Gewinnung des Radium D.

Das Blei (mit dem Radium D) fällt man bequem elektrolytisch als PbO_2 ziemlich rein an der Anode aus. Diese Methode wird in der quantitativen Analyse gebraucht, und die optimalen Bedingungen sind in den Lehrbüchern zu finden. Man verwendet Gold- oder Platinelektroden in etwa 3 n Salpetersäure und elektrolysiert bei 60 bis 70° C mit etwa 10 Milliamp./cm². Die Oberfläche der Anode muß (z. B. durch Abschmirgeln) mattiert sein, um das PbO_2 festzuhalten. Die Lösung darf keine Salzsäure enthalten, weshalb man diese eventuell z. B. durch Übersättigung mit $AgNO_3$ entfernen muß. Außerdem habe ich es — bei den hier vorhandenen, immer noch geringen Bleimengen — als ganz notwendig gefunden, den Strom nicht abzuschalten, ehe die Elektroden mit Wasser ausgewaschen worden sind (dies geschieht durch Abhebern der Flüssigkeit unter gleichzeitiger Zugabe von Wasser, bis der Strom stark verringert ist).

Das PbO_2 wird in verdünnter Salpetersäure mit Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelöst. Dabei ist es ein Vorteil, daß man wegen des Bleizusatzes das schwarzbraune PbO_2 sehen kann. Das Wasserstoffsuperoxyd wird durch Kochen (eventuell völliges Eindampfen) entfernt, und man erhält dann eine ziemlich reine salpetersaure Lösung von Radium D und gewöhnlichem Blei[3]). Als Beispiel seien wieder die Resultate mit der oben besprochenen Lösung von etwa 14 Millicurie Ra D und ungefähr 1 mg Blei mitgeteilt. Nachdem die Hauptmenge des Poloniums auf die erwähnte

---

[1]) I. Curie u. F. Joliot, Journ. chim. phys. **28**, 201, 1931. — [2]) E. Rona u. E. A. W. Schmidt, ZS. f. Phys. **48**, 784, 1928; I. Curie u. F. Joliot, l. c. — [3]) O. Erbacher u. K. Philipp, ZS. f. Phys. **51**, 309, 1928, haben zur Reinigung einiger Ra D-haltigen Rückstände Elektrolyse in etwas dünnerer Salpetersäure verwendet, wodurch zuerst das Ra D größtenteils kathodisch mit verschiedenen Verunreinigungen abgeschieden, darauf in Lösung gebracht und jetzt anodisch abgeschieden wurde. Dieser Umweg hat sich bei den hier besprochenen Verhältnissen als unnötig erwiesen, und es scheint, daß man eben am besten sofort anodische Abscheidung verwendet, weil das PbO_2 schon ziemlich rein herauskommt.

Weise entfernt worden war, wurden zwei Platinbleche von je 1 cm^2 in der Flüssigkeit angeordnet und die Elektrolyse mit 17 Milliamp. ausgeführt. Der Glasbecher war in einer Blechdose angebracht, die als Wasserbad diente und durch eine kleine Flamme dauernd auf 60 bis 70° C gehalten wurde. Nach fünfstündiger Elektrolyse wurde in der beschriebenen Weise mit Wasser gespült und der Strom unterbrochen. Das PbO_2 der Anode wurde aufgelöst, und die gewonnene Ra D-Menge ergab sich als 67%. Nach Eindampfen der Flüssigkeit (mit Spülwasser) auf das frühere Volumen wurde nochmals 5 Stunden lang elektrolysiert, wobei weitere 23% ausgeschieden wurden. Noch eine Elektrolyse von 6 Stunden ergab 2%. Von den Anoden erhielt ich so eine salpetersaure Lösung mit 92% des ursprünglich vorhandenen Radium D. Daß diese Lösung chemisch ziemlich rein ist, ersieht man daraus, daß ein Tropfen durch völliges Eindampfen kaum eine sehbare Spur hinterläßt. Da noch 8% des Ra D in der ursprünglichen Lösung geblieben waren, fügte ich noch etwa 1 mg Bleinitrat hinzu und erhielt durch sechsstündige Elektrolyse 4,5%; weiter fügte ich ein paar Milligramm Bleinitrat hinzu und erhielt durch Elektrolyse 2,5%. Noch eine Elektrolyse gab 1%. Zurückgeblieben ist weniger als 1%. Das PbO_2 der Anoden wurde in 5 cm^3 0,4 n NHO_3 mit H_2O_2 gelöst; diese zweite Lösung enthält also verhältnismäßig mehr Blei als die Hauptlösung.

4. Meßmethoden.

Die α-Strahlen von 1 Millicurie Polonium erzeugen in einer Raumhälfte in Luft einen Sättigungsstrom von 1400 elst. Einh.[1]). Man kann also Poloniummengen absolut bestimmen. Ra D wird mittels der β-Strahlen des daraus entstandenen Ra E gemessen. Die Meßproben müssen daher während einiger Tage untersucht werden. Über Meßapparate siehe z. B. die genannten Arbeiten von I. Curie und von O. Erbacher und K. Philipp. Hier seien nur einige praktische Erläuterungen hinzugefügt:

1. Man kann ziemlich einfach und schnell eine gute Ionisationskammer, ein Blattelektrometer u. dgl. aus Blechdosen herstellen. Zur Isolation habe ich Quarzrohr benutzt. Die große dielektrische Nachwirkung des Quarzes[2]) ist ein Übelstand, weshalb Bernsteinisolation empfohlen werden muß.

---

[1]) Dieser Wert wird von I. Curie (l. c.) u. O. Erbacher u. K. Philipp (l. c.) benutzt. Legt man aber die Zahlenwerte des genannten Buches von Rutherford, Chadwick und Ellis zugrunde, so berechnet man 1300 elst. Einh. unter der Annahme, daß die Zahl der von einer α-Partikel erzeugten Ionen proportional $R^{2/3}$ ist (R = Reichweite). — [2]) Vgl. A. Jaquerod u. H. Mügeli, Arch. sc. phys. et nat. (Genève) **4**, 10 und 89, 1922.

2. Zur Messung sehr starker Poloniumpräparate empfiehlt es sich, nicht den Ionisierungsstrom sämtlicher α-Partikel zu messen, sondern einen bekannten Bruchteil auszublenden. Mme. P. Curie hat dies Verfahren genau ausprobiert[1]).

3. Zur Feststellung des Polonium- oder Ra E-Gehaltes einer Lösung dient die Tropfenmethode. Ein bekannter Bruchteil der Lösung wird erhalten, indem man einen Tropfen auf einem Glasplättchen schnell abwiegt. Der Tropfen wird dann eingetrocknet und seine α- oder β-Strahlung bestimmt. Wenn es sich um sehr verunreinigte Lösungen handelt, wird die Absorption der α-Strahlen im eingetrockneten Tropfenrest natürlich sehr beträchtlich sein[2]), und zwar viel mehr, als man durch Wiegen oder Abschätzen der mittleren Schichtdicke glauben könnte. Das kommt daher, daß dieser Rest, wie eine mikroskopische Untersuchung ergibt, aus vereinzelt liegenden Kristallen besteht, und die absorbierende Schichtdicke somit viel größer als die mittlere Schichtdicke ist. Fügt man, ehe der Tropfen trocknet, einen Tropfen Äthyl- oder Methylalkohol hinzu, breitet sich der Tropfen aus und verdampft schneller aus einer größeren Fläche. Dadurch werden die Kristalle sehr viel kleiner, und die Absorption wird bei den hier besprochenen Lösungen den Sättigungsstrom kaum mehr als 5% herabsetzen, was für das Verfolgen der Abscheidung des Poloniums aus der Flüssigkeit meistens belanglos ist.

Ich danke Herrn Dr. J. C. Jacobsen für die Überlassung der benutzten Emanationsröhrchen und Herrn R. W. Asmussen für Erläuterung einiger chemischen Fragen.

Kopenhagen, Physikal. Laboratorium der Techn. Hochschule, April 1934.

---

[1]) Mme. P. Curie, Journ. chim. phys. **22**, 142, 1925. — [2]) Ist dieser Rest hygroskopisch, so ist die Methode unbrauchbar.

Die Anregungsenergie des metastabilen Stickstoffs[1].

Von **W. Weizel** und **H. Fischer** in Karlsruhe.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. April 1934.)

Die Anregungsenergie des metastabilen $^3\Sigma$-Terms des Stickstoffmoleküls wurde bestimmt mittels der Methode der Anregungsdispersion zu $6{,}1 \pm 0{,}5$ Volt.

Die Anregungsenergien der Triplettterme des N_2-Moleküls, die in ihren sonstigen Eigenschaften aus den ersten und zweiten positiven Stickstoffbanden gut bekannt sind, sind bisher nur näherungsweise bekannt, da eine Interkombination mit dem Grundzustand des Stickstoffs nicht gefunden ist. Man schätzt die Energie des metastabilen $^3\Sigma$-Terms auf etwa 8 Volt, Bay und Steiner geben $8{,}2 \pm 0{,}5$ Volt an[2]. Hieraus ergibt sich die Anregungsenergie für den oberen schwingungslosen Zustand der zweiten positiven Gruppe zu 13,02 Volt.

Wir haben versucht, die Methode der Anregungsdispersion[3] auf die zweite positive Stickstoffgruppe anzuwenden, da man bei H_2 mit ihr gute Erfolge erzielt hat[4]. Leider ist die genannte Methode nicht leicht als Präzisionsmessung für andere Gase auszubauen, da mannigfaltige Schwierigkeiten auftreten. Wir glauben nicht, daß unsere Beobachtungen auf größere Genauigkeit als $\pm 0{,}5$ Volt Anspruch machen können, sie sind also eigentlich nur als Schätzungen zu werten. Trotz der geringen Genauigkeit haben wir aber ein unerwartetes Resultat erhalten. Die Fig. 1 zeigt die 2—4-, die 0—1-, die 1—2-Banden der zweiten positiven Stickstoffgruppe, das H_2-Kontinuum und die Hg-Linien bei $\lambda = 3650$ Å bei zwei ganz verschiedenen Belichtungsintensitäten. Je niedriger die Anregungsenergie ist, desto weiter oben in Fig. 1 setzen die Spektren ein. Als Meßmarken dienen die beiden durch das Spektrum gehenden Querstriche.

Wir sehen zunächst, daß das H_2-Kontinuum ziemlich unabhängig von der Intensität einsetzt. Diese Stelle entspricht bei $\lambda = 3578$ Å einer Anregungsenergie von 12 Volt. Bei der 0—1-Bande erkennt man zunächst, daß der Einsatz nicht sehr von der Intensität abhängt. Dies wird besonders deutlich, wenn man den plötzlichen Intensitäts-

---

[1]) Vorgetragen auf der Gautagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Freiburg am 17. Februar 1934. — [2]) Z. Bay u. W. Steiner, ZS. f. phys. Chem. (B) **9**, 93—127, 1930. — [3]) E. Lau u. O. Reichenheim, Naturwissensch. **18**, 86—87, 1930; W. Finkelnburg, E. Lau u. O. Reichenheim, ZS. f. Phys. **61**, 782, 1930; Ann. d. Phys. **5**, 296, 1930. — [4]) W. Finkelnburg u. W. Weizel, ebenda **68**, 580, 1931.

anstieg im Kopf der Bande, direkt über der Marke, vergleicht mit dem Einsatz des links davon anschließenden viel schwächeren *R*-Zweiges an fast der gleichen Stelle, gekennzeichnet durch den Pfeil in der Fig. 1 Eine ähnliche weitgehende Unabhängigkeit der Einsatzstelle von der Intensität erkennt man auch bei den Hg-Linien, die alle Anregungsenergien in der Nähe von 8,8 Volt haben. Die kürzeren N_2-Banden haben eine um die betreffende Schwingungsenergie höhere Anregungsspannung.

Ganz deutlich ist, daß der Einsatz der N_2-Banden zwischen den Hg-Linien und dem H_2-Kontinuum liegt, also zwischen 8,8 und 12 Volt.

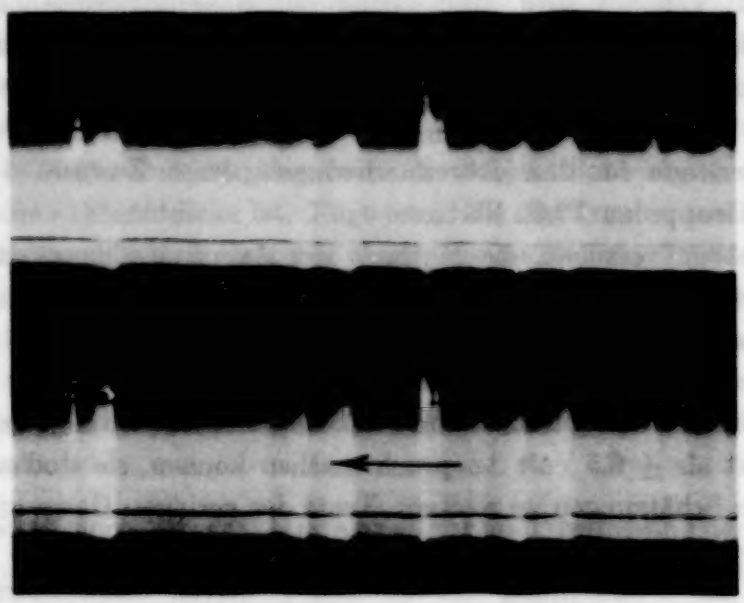


Fig. 1. Das Herausragen der Stickstoffbanden und Hg-Linien aus dem H_2-Kontinuum (N_2 0—1-Bande beim Pfeil).

Zunächst haben wir erwartet, daß die Anregungsenergie der 0—1-Bande der zweiten positiven Stickstoffgruppe größer sei als die des H_2-Kontinuums, d. h. daß die N_2-Banden erst innerhalb des Kontinuums einsetzen. Es ist aber ganz einwandfrei, daß die Banden herausragen. Interpoliert man linear zwischen dem Kontinuum und den Hg-Linien, so kommt man auf 10,9 Volt. Dieser Wert ist natürlich ungenau, denn einerseits muß der Intensität ein gewisser Einfluß auf den Einsatz eingeräumt werden, insbesondere ist der Einsatz des Kontinuums schwer zu erfassen, andererseits darf man natürlich nicht linear zwischen 8,8 und 12 Volt interpolieren. Wenn wir einen Fehler von 0,5 Volt annehmen, der in Fig. 1 0,42 mm entspricht, so glauben wir genügend vorsichtig zu sein. Wir haben ähnliche Aufnahmen gemacht in Gemischen von Kohlenoxyd

und Stickstoff. Dort zeigt sich ganz deutlich, daß die N_2-Banden kürzer sind als die Banden der dritten positiven Kohlegruppe mit 10,3 Volt Anregungsenergie. Dies zeigt, daß die Anregungsenergie der zweiten positiven Stickstoffgruppe jedenfalls zwischen 12,0 und 10,3 Volt liegt.

Aus der Anregungsenergie der zweiten positiven Stickstoffbanden von 10,9 Volt ergibt sich die Energie des metastabilen $^3\Sigma N_2$-Terms zu $6{,}1 \pm 0{,}5$ Volt, jedenfalls aber zwischen 5,5 und 7,2 Volt, also um etwa 1,9 Volt niedriger als bis jetzt angenommen. Wenn auch unsere Messung keine Präzisionsmessung ist, so halten wir unseren Wert doch für sicherer als den bisherigen, denn auch dieser Wert stammt aus Messungen, die leider oft mit erheblichen Ungenauigkeiten behaftet sind.

Für die Beschaffung der zu den Untersuchungen notwendigen Hilfsmittel, insbesondere von Spektrographen und Meßinstrumenten, danken wir der Helmholtz-Gesellschaft, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der I. G. Farbenindustrie und der Karlsruher Hochschulvereinigung aufs wärmste.

Über die Gültigkeit der Berekschen Theorie bei der Abbildung im Mikroskop.

Von **Gerhard Stade** in Dresden.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1934.)

Durch Umformung der allgemeinen Abbildungsgleichungen der Beugungstheorie wird festgestellt, wann die Formel für die Selbstleuchtertheorie und die Formel für die Nichtselbstleuchtertheorie übereinstimmen. Die Abbildungsgleichungen werden integriert. Die allgemeine Gültigkeit der Konsonanzformel wird erkannt.

§ 1. Einführung.

Da bei der Abbildung durch ein optisches System in den meisten Fällen das Bild eines Selbstleuchters qualitativ höher steht als das Bild eines Nichtselbstleuchters (man denke z. B. an die falsche Wiedergabe von lichtdurchlässigen und lichtundurchlässigen Stellen bei der Abbildung im Dunkelfeld), so muß man sich bei der Bilderzeugung im Mikroskop fragen, ob es auf irgendeine Weise möglich ist, die Abbildung des nichtselbstleuchtenden Objektes der eines selbstleuchtenden äquivalent zu machen. E. Abbe[1]) glaubte, daß die Abbildung im Mikroskop gemäß den Forderungen der Nichtselbstleuchtertheorie vor sich geht. Zur Erzielung einer ausgesprochenen Nichtselbstleuchterabbildung konstruierte Abbe den nach ihm benannten Beleuchtungsapparat, der schmale schiefe Büschel herzustellen gestattet. Helmholtz[2]) behauptete im Gegensatz zu Abbe, daß jeder Körper wie ein Selbstleuchter abgebildet wird. Später sind von Lord Rayleigh[3]), Mandelstam[4]), M. v. Laue[5]) Untersuchungen angestellt worden, wann ein Objekt im Mikroskop nach den Gesetzen der Nichtselbstleuchtertheorie, wann es nach den Gesetzen der Selbstleuchtertheorie abgebildet wird. Diese Untersuchungen beschränken sich jedoch nur auf bestimmte Grenzfälle. Ein für alle Fälle anwendbares Kriterium für die einem Selbstleuchter äquivalente Abbildung eines mikroskopischen Objektes fand M. Berek[6]). Er gibt an, daß dann die Abbildung eines Nichtselbstleuchters der eines Selbstleuchters äquivalent ist, wenn die vom Nichtselbstleuchter an irgendeiner Stelle des Strahlenganges zwischen Objekt

---

[1]) Vgl. O. Lummer u. F. Reiche, Die Lehre von der Bildentstehung im Mikroskop von Ernst Abbe. Braunschweig 1910. — [2]) H. Helmholtz, Pogg. Ann., Jubelband, 557, 1874. — [3]) J. W. Strutt, Scientific Papers Cambridge 1903, IV, S. 242. — [4]) L. Mandelstam, Ann. d. Phys. **35**, 881, 1911. — [5]) M. v. Laue, ebenda **43**, 165, 1914. — [6]) M. Berek, ZS. f. Phys. **36**, 675, 824, 1926; **37**, 387, 1926; **40**, 420, 1927.

und Bild hervorgerufene Helligkeitsverteilung derjenigen entspricht, die der Selbstleuchter erzeugen würde. Benutzt man nach der Angabe von M. Berek die zum Objekt reziproke Blende, d. h. die Eintrittspupille des abbildenden Objektives, so muß also dort gleichmäßige Helligkeit herrschen. Werden dagegen Interferenzmaxima und -minima beobachtet, so wird das Objekt wie ein Nichtselbstleuchter abgebildet. Ein Kriterium für die Art des Abbildungsvorganges findet Berek in der Konsonanzfunktion:

$$K = \frac{H_{\mathrm{Max}} - H_{\mathrm{Min}}}{H_{\mathrm{Max}} + H_{\mathrm{Min}}}, \tag{1}$$

wobei H_{Max} und H_{Min} die extremalen Helligkeiten in der Eintrittspupille des Objektives sind. Es entspricht danach: $K \sim 1$ einer Abbildung gemäß der Nichtselbstleuchtertheorie, $K \sim 0$ einer der Selbstleuchtertheorie äquivalenten Abbildung.

§ 2. Aufstellung und Abgrenzung der Aufgabe.

Zur Untersuchung der Gültigkeit der Berekschen Theorie sind drei Berechnungen vorzunehmen:

1. Die Berechnung der Helligkeitsverteilung im Bildraum bei der Abbildung eines nichtselbstleuchtenden Objektes;

2. die Berechnung der Helligkeitsverteilung im Bildraum bei der Abbildung eines selbstleuchtenden Objektes;

3. die Berechnung der von einem nichtselbstleuchtenden Objekt in der Eintrittspupille des abbildenden Objektives hervorgerufenen Helligkeitsverteilung.

Die Bereksche Theorie besteht dann zu Recht, wenn bei einer Abbildung, die nach der Berechnung 3 in der Eintrittspupille des Objektives gleichmäßige Helligkeit erzeugt, die Endformel der Berechnung 1 in die der Berechnung 2 übergeführt werden kann. Zur Durchführung der Berechnungen werden die allgemeinen Abbildungsgleichungen der Beugungstheorie benutzt, wie sie z. B. von M. Wolfke[1]) aus dem Kirchhoffschen Prinzip gefunden wurden. Bevor man zur eigentlichen Berechnung übergeht, muß man sich über den experimentellen Aufbau des Beleuchtungs- und des Abbildungssystems klar werden. Der Beleuchtungsapparat sei nach Köhler angeordnet. Zur Abbildung diene ein Objektiv ohne Okular. Der Kondensor muß demnach eine von der Kollektorblende divergierende Kugelwelle in eine zum Objekt konvergierende verwandeln. Die vom Objekt divergierende Kugelwelle muß durch das Objektiv zur Bildebene konvergent

[1]) M. Wolfke, Ann. d. Phys. **39**, 569, 1912.

gemacht werden. Kondensor und Objektiv müssen also aplanatisch korrigiert werden. Ferner muß die Kondensorblende mit Hilfe der Kollektorlinse vollkommen ausgeleuchtet sein, so daß sie als Lichtquelle angesehen werden darf. Da Astigmatismus, Wölbung und Koma bei einem Mikroobjektiv fast gar nicht zu beeinflussen sind, muß das abzubildende Objekt in der Nähe der Achse liegen. Ferner sei angenommen, daß Beleuchtungs- und Aufnahmeapertur nicht allzugroß sind.

§ 3. Die allgemeinen Abbildungsgleichungen.

Es sei:

k eine Konstante;

Apertur_1 die Objektivapertur mit den rechtwinkeligen Aperturkoordinaten ξ und η;

Apertur_2 die Kondensorapertur mit den rechtwinkeligen Aperturkoordinaten p und q;

XY die Koordinaten eines Objektelementes;

xyz die Koordinaten eines Bildpunktes, der aberrationsfrei in den Objektraum zurückprojiziert wurde; z verschwindet, wenn der Bildpunkt in der zur Objektebene geometrisch konjugierten Ebene liegt. Die Koordinaten in der Bildebene sind demnach: $x' = \beta' x$, $y' = \beta' y$.

$\varphi(XY)$ ein Faktor, der die Durchlässigkeit des Lichtes der verschiedenen Objektelemente enthält;

$\psi(XY)$ ein Faktor, der eine (z. B. durch Änderung des Brechungsexponenten bedingte) Änderung der Phase angibt.

Unter den in § 2 angeführten Bedingungen erhält man mit den vorstehenden Bezeichnungen nach den Wolfkeschen Formeln als *Helligkeitsverteilung im Bildraum* bei der Abbildung eines *Nichtselbstleuchters*:

$$H_N = k \iint\limits_{\text{Apertur}_2} \mathrm{d}p\,\mathrm{d}q \left\{ \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y\,\varphi(XY) \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \cos\frac{2\pi}{\lambda}\left[\psi(XY) + \xi(x-X) + \eta(y-Y) - \frac{z}{2}(\xi^2+\eta^2) - (pX+qY)\right]\right\}^2$$

$$+ k \iint\limits_{\text{Apertur}_2} \mathrm{d}p\,\mathrm{d}q \left\{ \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y\,\varphi(XY) \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \sin\frac{2\pi}{\lambda}\left[\psi(XY) + \xi(x-X) + \eta(y-Y) - \frac{z}{2}(\xi^2+\eta^2) - (pX+qY)\right]\right\}^2. \quad (2)$$

Für die *Helligkeitsverteilung im Bildraum* bei der Abbildung eines *Selbstleuchters* ist:

$$H_S = k \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y\,\varphi^2(XY) \left\{ \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \cos\frac{2\pi}{\lambda}\left[\xi(x-X)+\eta(y-Y)\right.\right.$$
$$\left.\left. -\frac{z}{2}(\xi^2+\eta^2)\right]\right\}^2 + k \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y\,\varphi^2(XY) \left\{ \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \sin\frac{2\pi}{\lambda}\left[\xi(x-X)\right.\right.$$
$$\left.\left. +\eta(y-Y)-\frac{z}{2}(\xi^2+\eta^2)\right]\right\}^2. \qquad (3)$$

Die *Helligkeitsverteilung in der Eintrittspupille* des abbildenden Objektives bei der Abbildung eines *Nichtselbstleuchters* ergibt sich zu:

$$H_{N'} = k \iint\limits_{\text{Apertur}_2} \mathrm{d}p\,\mathrm{d}q \left\{ \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y\,\varphi(XY)\cos\frac{2\pi}{\lambda}\left[\psi(XY)-\xi X-\eta Y\right.\right.$$
$$\left.\left. -(pX+qY)\right]\right\}^2 + k \iint\limits_{\text{Apertur}_2} \mathrm{d}p\,\mathrm{d}q \left\{ \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y\,\varphi(XY)\sin\frac{2\pi}{\lambda}\left[\psi(XY)\right.\right.$$
$$\left.\left. -\xi X-\eta Y-(pX+qY)\right]\right\}^2. \qquad (4)$$

Als *Helligkeitsverteilung in der Eintrittspupille* des abbildenden Objektives bei der Abbildung eines *Selbstleuchters* folgt:

$$H_{S'} = k \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y\,\varphi^2(XY). \qquad (5)$$

§ 4. Der Nachweis der Richtigkeit der Berekschen Theorie.

Aus Formel (5) geht hervor, daß die Helligkeit in der Eintrittspupille des abbildenden Objektives *bei der Abbildung eines Selbstleuchters* unabhängig von den Koordinaten der Objektivapertur ist. Bei der Untersuchung der Gleichheit der Helligkeitsverteilung in der Eintrittspupille des abbildenden Objektives bei der Abbildung eines Nichtselbstleuchters wird man demnach zweckmäßig die Formel für $H_{N'}$, so umformen, daß die Glieder, die die Koordinaten der Objektivapertur enthalten, von den übrigen getrennt werden. Wegen der Verwandtschaft der Formeln für H_N und $H_{N'}$ kann man diese Umformung zunächst für H_N durchführen und von der sich ergebenden Formel auf die für $H_{N'}$ schließen.

Rechnet man in (2) die Quadrate aus, so werden sich wegen der doppelten Produkte an Stelle der zweifachen Integrale über das Objekt

vierfache ergeben. Bezeichnet man die Variablenpaare mit $X\,Y$ bzw. $X'\,Y'$, so folgt, wenn man noch folgende Vereinfachungen einführt:

$$\left.\begin{aligned} f_1 &= f(\xi\eta) = \xi(x-X) + \eta(y-Y) - \frac{z}{2}(\xi^2+\eta^2), \\ f_2 &= f(\psi\, p\, q) = \psi(X\,Y) - (pX + qY). \end{aligned}\right\} \tag{5a}$$

$$H_N = k \iint\limits_{\text{Apertur}_2} \mathrm{d}p\,\mathrm{d}q \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X'\,\mathrm{d}Y'\,\varphi(XY)\,\varphi(X'\,Y')$$

$$\Bigg\{ \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \cos\frac{2\pi}{\lambda}[f_1+f_2] \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \cos\frac{2\pi}{\lambda}[f_1'+f_2']$$

$$+ \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \sin\frac{2\pi}{\lambda}[f_1+f_2] \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \sin\frac{2\pi}{\lambda}[f_1'+f_2']\Bigg\}.$$

Durch einfache Umformung der cos- bzw. sin-Ausdrücke folgt, wenn man noch das Integral über die Apertur_2 mit in das Integral über das Objekt nimmt:

$$H_N = k \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X'\,\mathrm{d}Y'\,\varphi(X\,Y)\,\varphi(X'\,Y')$$

$$\Bigg[\Bigg\{ \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \cos\frac{2\pi}{\lambda} f_1 \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \cos\frac{2\pi}{\lambda} f_1'$$

$$+ \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \sin\frac{2\pi}{\lambda} f_1 \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \sin\frac{2\pi}{\lambda} f_1'\Bigg\} \iint\limits_{\text{Apertur}_2} \mathrm{d}p\,\mathrm{d}q \cos\frac{2\pi}{\lambda}(f_2-f_2')$$

$$- \Bigg\{ \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \cos\frac{2\pi}{\lambda} f_1 \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \sin\frac{2\pi}{\lambda} f_1'$$

$$- \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \sin\frac{2\pi}{\lambda} f_1 \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \cos\frac{2\pi}{\lambda} f_1'\Bigg\} \iint\limits_{\text{Apertur}_2} \mathrm{d}p\,\mathrm{d}q \sin\frac{2\pi}{\lambda}(f_2-f_2')\Bigg]. \tag{6}$$

Wegen der Ähnlichkeit der Formeln (2) und (4) kann man die Umformung für $H_{N'}$ sofort hinschreiben. Man läßt das Integral über die Apertur_1 weg und schreibt nur den Integranden hin. An Stelle von f_1 setzt man eine Funktion f_3, die gegeben ist durch:

$$f_3 = -\xi X - \eta Y. \tag{5b}$$

Somit ergibt sich:

$$H_{N'} = k \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X'\,\mathrm{d}Y'\,\varphi(XY)\,\varphi(X'Y') \Big[\Big\{ \cos\frac{2\pi}{\lambda} f_3 \cos\frac{2\pi}{\lambda} f_3' + \sin\frac{2\pi}{\lambda} f_3 \sin\frac{2\pi}{\lambda} f_3' \Big\} \iint\limits_{\text{Apertur}_2} \mathrm{d}p\,\mathrm{d}q \cos\frac{2\pi}{\lambda}(f_2 - f_2') - \Big\{ \cos\frac{2\pi}{\lambda} f_3 \sin\frac{2\pi}{\lambda} f_3' - \sin\frac{2\pi}{\lambda} f_3 \cos\frac{2\pi}{\lambda} f_3' \Big\} \iint\limits_{\text{Apertur}_2} \mathrm{d}p\,\mathrm{d}q \sin\frac{2\pi}{\lambda}(f_2 - f_2') \Big]. \quad (7)$$

Soll nun die Gleichung:

$$H_{N'} = H_{S'}$$

erfüllt werden, so ist zu untersuchen, für welchen Fall $H_{N'}$ unabhängig von ξ und η und damit unabhängig von f_3 bzw. f_3' wird. Aus Formel (7) geht hervor, daß diese Unabhängigkeit dann erreicht wird, wenn $X = X'$, $Y = Y'$ und damit $f_1 = f_1'$, $f_2 = f_2'$, $f_3 = f_3'$ wird. Für diesen Fall kann das vierfache Integral über die Oberfläche wieder in ein zweifaches geschrieben werden. Es folgt:

$$H_{N'} = k\,A_b \cdot Ob \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y\,\varphi^2(XY). \quad (7a)$$

Diese Formel ergibt dann eine Übereinstimmung mit $H_{S'}$, wenn $H_{N'}$ und damit auch H_N mit dem Faktor $1/A_b \cdot Ob$ multipliziert wird. Wie schon oben gesagt, müssen alle Glieder in $H_{N'}$, für die $X \neq X'$, $Y \neq Y'$ ist, für jedes ξ und η verschwinden. Dies ist aber nur möglich, wenn folgende Bedingungsgleichungen bestehen:

$$\left.\begin{aligned} \iint\limits_{\text{Apertur}_2} \mathrm{d}p\,\mathrm{d}q \cos\frac{2\pi}{\lambda}(f_2 - f_2') = 0 \\ \iint\limits_{\text{Apertur}_2} \mathrm{d}p\,\mathrm{d}q \sin\frac{2\pi}{\lambda}(f_2 - f_2') = 0 \end{aligned}\right\} \text{ für: } X \neq X';\ Y \neq Y'. \quad (8)$$

Setzt man diese Bedingungsgleichungen in (6) ein und schreibt das vierfache Integral über die Oberfläche in ein zweifaches, so ergibt sich, wenn man mit $1/A_b Ob$ multipliziert und aus (5a) den Wert für f_1 einsetzt:

$$H_N = k \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y\,\varphi^2(XY) \Big\{ \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \cos\frac{2\pi}{\lambda}\Big[\xi(x-X) + \eta(y-Y) - \frac{z}{2}(\xi^2+\eta^2)\Big]\Big\}^2 + k \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y\,\varphi^2(XY) \Big\{ \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \sin\frac{2\pi}{\lambda}\Big[\xi(x-X) + \eta(y-Y) - \frac{z}{2}(\xi^2+\eta^2)\Big]\Big\}^2. \quad (9)$$

Vergleicht man die aus der *Nichtselbstleuchtertheorie* für den Fall *dissonanter* Abbildung gefolgerte Formel (9) für die Helligkeitsverteilung im *Bildraum* mit der aus der *Selbstleuchtertheorie* gefundenen Formel (3) für die Helligkeitsverteilung im *Bildraum*, so sieht man, daß beide Formeln übereinstimmen. Die Abbildung eines Nichtselbstleuchters ist also für den Fall $K = 0$ der eines Selbstleuchters äquivalent. Dies ist aber gerade die Aussage, die Berek macht. Seine Theorie ist somit allgemein bewiesen.

§ 5. Begründung einer experimentellen Erscheinung mit Hilfe vorstehenden Beweises.

Versucht man die Struktur der Schale einer Diatomee, z. B. der Diatomee Pleurosigma angulatum, im Hellfeld aufzulösen, so gelingt dies, besonders an der Auflösungsgrenze, also für:

$$A_0 = 0{,}61 \frac{\lambda}{d}.$$

nur sehr schwer, während man im Dunkelfeld ein deutliches, wenn auch, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, nicht ähnliches Bild der aufzulösenden Struktur erhält. Will man diese Erscheinung erklären, so muß man sich zunächst einmal fragen, welche Faktoren die Sichtbarkeit der Struktur bedingen. Da die Schale der Diatomee im sichtbaren Teil des Spektrums nur schwach absorbiert, kann also nur ein Unterschied in den Brechungsexponenten zwischen Objekt und Einbettungsmedium die Sichbarkeit bedingen. Beobachtet man bei zentralem Hellfeld, so ist die Abbildung, sofern die Struktur überhaupt aufgelöst wird, meist dissonant. Die Berechnung der Helligkeitsverteilung in der Bildebene kann also nach den Vorschriften der Selbstleuchtertheorie vorgenommen werden. Da die einzelnen Objektelemente eines Selbstleuchters nur unter sich inkohärentes Licht aussenden, können keine Phasenbeziehungen zwischen ihnen bestehen. Folglich können Brechungsexponentenunterschiede bei dissonanter Abbildung nichts zur Auflösung beitragen.

Aus diesen Ausführungen ersieht man folgendes: Die konsonante Abbildung hat den großen Vorteil, eine Struktur deutlich sichtbar zu machen. Will man jedoch eine ähnliche Abbildung erzeugen, so muß man sie dissonant machen. Zum *Aufsuchen* einer Struktur ist also die Beleuchtung mit schmalen schiefen Büscheln äußerst wertvoll. Zur Erzeugung einer *ähnlichen Abbildung* zwecks genauer Beobachtung dagegen wird man mit weit geöffneten beleuchtenden Büscheln arbeiten müssen.

§ 6. Die Helligkeitsverteilung in der Bildebene bei der Abbildung eines achsennahen nichtselbstleuchtenden Objektes.

Die Integrationen der Formel (6) lassen sich, soweit sie die Aperturen betreffen, für $z = 0$ sofort durchführen. Zur Vereinfachung der Formeln wollen wir zur Achse symmetrische Aperturen annehmen. Es entspricht diese Annahme den Bedingungen, unter denen man in den meisten Fällen mikroskopiert. Es folgt allgemein, da sich sin-Ausdrücke gleicher nur im Vorzeichen verschiedener Argumente aufheben:

$$\iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \sin\frac{2\pi}{\lambda} f_1 = \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \sin\frac{2\pi}{\lambda} f_1' = \iint\limits_{\text{Apertur}_2} \mathrm{d}p\,\mathrm{d}q \sin\frac{2\pi}{\lambda}(f_2 - f_2') = 0,$$

und damit:

$$H_N = k \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y \iint\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X'\,\mathrm{d}Y'\,\varphi(XY)\,\varphi(X'Y')$$

$$\iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \cos\frac{2\pi}{\lambda} f_1 \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta \cos\frac{2\pi}{\lambda} f_1' \iint\limits_{\text{Apertur}_2} \mathrm{d}p\,\mathrm{d}q \cos\frac{2\pi}{\lambda}(f_2 - f_2'). \quad (10)$$

Die Integration der Formel (10) werde für zwei Fälle durchgeführt.

1. Die Pupillen sind Kreise.

Es folgt in der *Bildebene*:

$$f_1 = \xi(x - X) + \eta(y - Y).$$

An Stelle der rechtwinkligen Aperturkoordinaten ξ und η wird man besser Kreiskoordinaten r, φ und die Entfernung zwischen Objekt und Wellenflächenelement s einführen, da die Eintrittspupille des Objektives kreisförmig begrenzt sein soll:

$$\xi = \frac{r}{s}\cos\varphi, \qquad \eta = \frac{r}{s}\sin\varphi. \quad (11a)$$

Da wir das Objekt als achsennahe vorausgesetzt haben, können wir bei der Integration über die Apertur_1 zunächst bei konstant gehaltenem r: φ von 0 bis 2π und dann r von 0 bis l gehen lassen. l sei hierbei der Grenzradius der Eintrittspupille, so daß man als numerische Apertur des Objektives erhält:

$$A_0 = \frac{l}{s}. \quad (11b)$$

Unter Verwendung von (11a) kann man schreiben:

$$\xi(x - X) + \eta(y - Y) = \frac{r}{s} A \cos(\varphi - \alpha),$$

wobei: $$A = \sqrt{(x-X)^2+(y-Y)^2}, \qquad \operatorname{tang}\alpha = \frac{Y-y}{X-x}. \tag{11c}$$

Man erhält somit:

$$J = \iint\limits_{\text{Apertur}_1} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta\cos\frac{2\pi}{\lambda} f_1$$

$$= \int\limits_{\varphi=0}^{2\pi}\int\limits_{r=0}^{l} \frac{r}{s^2}\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\varphi\cos\left[\frac{2\pi}{\lambda}\,\frac{r}{s}\,A\cos(\varphi-\alpha)\right]$$

$$= \int\limits_{r=0}^{l}\int\limits_{\psi=-\alpha}^{2\pi-\alpha} \frac{r}{s^2}\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\psi\cos\left[\frac{2\pi}{\lambda}\,\frac{r}{s}\,A\cos\psi\right].$$

Die Funktion:

$$F_1 = \cos\left[\frac{2\pi}{\lambda}\,\frac{r}{s}\,A\cos\psi\right]$$

hat für $\psi=\beta$ und $\psi = 2\pi+\beta$ denselben Wert unabhängig davon, wie groß β ist. Sie wird also in den Intervallen $\psi = 0$ bis $\psi = 2\pi$ und $\psi = -\alpha$ bis $\psi = 2\pi-\alpha$ dieselben Flächen mit der ψ-Achse einschließen. Man kann daher schreiben:

$$J = \frac{1}{s^2}\int\limits_{r=0}^{l}\int\limits_{\psi=0}^{2\pi} r\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\psi\cos\left[\frac{2\pi}{\lambda}\,\frac{r}{s}\,A\cos\psi\right].$$

Zur Lösung dieses Integrals kann man folgende Formel benutzen:

$$J_n(z) = K\int\limits_{\omega=0}^{2\pi}\cos(z\cos\omega)\sin^{2n}\omega\,\mathrm{d}\omega,$$

wobei $J_n(z)$ die Besselsche Funktion erster Art n-ter Ordnung ist. Die Konstante K ist gegeben durch:

$$K = \frac{z^n}{2\pi\,n!!},$$

wobei: $n!! = 1\cdot 3\cdot 5\cdots(2n-1)$. Setzt man $z = \frac{2\pi}{\lambda}\,\frac{r}{s}\,A$ und drückt r durch z aus, so folgt, da $n=0$ ist:

$$J_1 = \frac{1}{2\pi}\,\frac{\lambda^2}{A^2}\int\limits_{z=0}^{\frac{2\pi}{\lambda}\frac{l}{s}A} z\,J_0(z)\,\mathrm{d}z.$$

Aus der Theorie der Besselschen Funktionen ergibt sich:

$$\int\limits_{z=0}^{z_1} z\,J_0 z\,\mathrm{d}z = z_1\,J_1(z_1).$$

Also folgt, wenn man (11b) berücksichtigt:

$$J_1 = 2\pi A_0^2 \frac{J_1\left(\frac{2\pi}{\lambda} A_0 A\right)}{\frac{2\pi}{\lambda} A_0 A}. \tag{12}$$

Die beiden anderen Integrale der Formel (10) haben natürlich dasselbe Aussehen wie das Integral in Formel (12). Man kann demnach sofort schreiben:

a) für zentrales Hellfeld der Apertur A_b:

$$H_N = 4\pi^2 k A_0^2 A_b^2 \iint_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y \iint_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X'\,\mathrm{d}Y'\,\varphi(X\,Y)\,\varphi(X'\,Y') \cos\frac{2\pi}{\lambda}[\psi(X\,Y) - \psi(X'\,Y')] \tag{13a}$$
$$\frac{J_1\left(\frac{2\pi}{\lambda} A_0 A\right)}{\frac{2\pi}{\lambda} A_0 A} \frac{J_1\left(\frac{2\pi}{\lambda} A_0 A'\right)}{\frac{2\pi}{\lambda} A_0 A'} \frac{J_1\left(\frac{2\pi}{\lambda} A_b B\right)}{\frac{2\pi}{\lambda} A_b B}.$$

b) für Dunkelfeld mit den Grenzaperturen A_1 und A_2, so daß:

$$A_1 - A_2 = 2\Delta A_b \qquad A_1 + A_2 = 2\overline{A}_b$$
$$H_N = 4\pi^2 k A_0^2 \iint_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y \iint_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X'\,\mathrm{d}Y'\,\varphi(X\,Y)\,\varphi(X'\,Y') \cos\frac{2\pi}{\lambda}[\psi(X\,Y) - \psi(X'\,Y')] \tag{13b}$$
$$\frac{J_1\left(\frac{2\pi}{\lambda} A_0 A\right)}{\frac{2\pi}{\lambda} A_0 A} \frac{J_1\left(\frac{2\pi}{\lambda} A_0 A'\right)}{\frac{2\pi}{\lambda} A_0 A'} \left[A_1^2 \frac{J_1\left(\frac{2\pi}{\lambda} A_1 B\right)}{\frac{2\pi}{\lambda} A_1 B} - A_2^2 \frac{J_1\left(\frac{2\pi}{\lambda} A_2 B\right)}{\frac{2\pi}{\lambda} A_2 B} \right].$$

Hierbei ist:

$$A = \sqrt{(x-X)^2 + (y-Y)^2}, \qquad A' = \sqrt{(x-X')^2 + (y-Y')^2},$$
$$B = \sqrt{(X-X')^2 + (Y-Y')^2}. \tag{13c}$$

Aus den Formeln (7) und (13) folgt dann sofort die Helligkeit in der Eintrittspupille des abbildenden Objektives zu:

$$H_{N'} = 2\pi k A_b^2 \iint_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y \iint_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X'\,\mathrm{d}Y'\,\varphi(X\,Y)\,\varphi(X'\,Y') \cos\frac{2\pi}{\lambda}[\psi(X\,Y) - \psi(X'\,Y') - \xi(X-X') - \eta(Y-Y')] \frac{J_1\left(\frac{2\pi}{\lambda} A_b B\right)}{\frac{2\pi}{\lambda} A_b B}. \tag{14a}$$

$$H_{N'} = 2\pi k \iint_{\text{Objekt}} dX\,dY \iint_{\text{Objekt}} dX'\,dY'\,\varphi(X\,Y)\,\varphi(X'\,Y')\cos\frac{2\pi}{\lambda}[\psi(XY) - \psi(X'\,Y') - \xi(X - X') - \eta(Y - Y')]$$

$$\left[A_1^2 \frac{J_1\left(\frac{2\pi}{\lambda}A_1 B\right)}{\frac{2\pi}{\lambda}A_1 B} - A_2^2 \frac{J_1\left(\frac{2\pi}{\lambda}A_2 B\right)}{\frac{2\pi}{\lambda}A_2 B}\right]. \tag{14b}$$

2. Das abzubildende Objekt ist ein Strichgitter, das senkrecht zu den Strichen beleuchtet wird.

Es sollen im Objekt keine Brechungsexponentenunterschiede auftreten. Über Lage und Dimension des Gitters sei folgendes vorausgesetzt: Der erste Gitterspalt liege bei: $X = 0$, der zweite bei $X = d$, der ν-te bei $X = (\nu - 1)d$, so daß $\varphi(\nu d) = 1$, wenn ν eine ganze Zahl, $\varphi(\mu d) = 0$, wenn μ eine gebrochene Zahl ist [vgl. Formel (2)]. Die Breite der Spalte sei klein gegen d. Ferner sei der von Berek angegebene rationelle Maßstab δ eingeführt:

$$d = \delta \frac{\lambda}{A_0}. \tag{15}$$

Die Integration über die Beleuchtungsapertur ist dann in den Grenzen $A_0 = -\delta\frac{\lambda}{d}$ und $A_0 \cdot \delta\frac{\lambda}{d}$ vorzunehmen. Man erhält:

$$J = \frac{\lambda}{2\pi d} \frac{\sin 2\pi\delta\left(\frac{x}{d} - \nu\right)}{\frac{x}{d} - \nu}.$$

Im zentralen Hellfeld ist über die Apertur$_2$ von $-A_b$ bis A_b zu integrieren. Beachtet man noch, daß:

$$\frac{2\pi}{\lambda} d\,A_b = 2\pi\delta\frac{A_b}{A_0},$$

so folgt, wenn man die von A_b/A_0 unabhängigen Glieder von den von A_b/A_0 abhängigen trennt:

$$H_N = \frac{2k\lambda^2}{\pi^2 d^2} A_b \sum_{a=0}^{n} \left\{\frac{\sin 2\pi\delta\left(\frac{x}{d} - a\right)}{\frac{x}{d} - a}\right\}^2 [1 + F], \tag{16a}$$

wobei:

$$F = \frac{1}{\sum_{a=0}^{n}\left\{\frac{\sin 2\pi\delta\left(\frac{x}{d}-a\right)}{\frac{x}{d}-a}\right\}^2} \sum_{\substack{a=0 \\ a\neq b}}^{n}\sum_{b=0}^{n} \frac{\sin 2\pi\delta\left(\frac{x}{d}-a\right)}{\frac{x}{d}-a} \cdot \frac{\sin 2\pi\delta\left(\frac{x}{d}-b\right)}{\frac{x}{d}-b} \cdot \frac{\sin 2\pi\delta\frac{A_b}{A_0}(a-b)}{2\pi\delta\frac{A_b}{A_0}(a-b)}.$$

Im Dunkelfeld ist das Integral über die Apertur$_2$ von $-A_1$ bis $-A_2$ und von A_2 bis A_1 zu erstrecken, wobei:

$$A_1 = \overline{A_b} + \Delta A_b \qquad A_2 = \overline{A_b} - \Delta A_b \tag{17}$$

$$\int_{\text{Apertur}_2} \cos\left\{\frac{2\pi}{\lambda} p\,(a-b)\,d\right\} \mathrm{d}p = \frac{2}{\frac{2\pi}{\lambda}(a-b)\,d}\left[\sin\frac{2\pi}{\lambda} d\,A_1\,(a-b) - \sin\frac{2\pi}{\lambda} d\,A_2\,(a-b)\right].$$

Oder mit (17):

$$\int_{\text{Apertur}_2} \cos\left\{\frac{2\pi}{\lambda} p\,(a-b)\,d\right\} d\,p$$

$$= \frac{4}{\frac{2\pi}{\lambda}(a-b)\,d} \cos\frac{2\pi}{\lambda} d\,\overline{A_b}\,(a-b) \sin\frac{2\pi}{\lambda} d\,\Delta A_b\,(a-b),$$

$$= \frac{4\,\Delta A_b}{2\pi\delta\,(a-b)\,\frac{\Delta A_b}{A_0}} \cos 2\pi\delta\,\frac{\overline{A_b}}{A_0}(a-b) \sin 2\pi\delta\,\frac{\Delta A_b}{A_0}(a-b).$$

Trennt man wieder die von $\overline{A_b}$ und ΔA_b unabhängigen Glieder von den von $\overline{A_b}$ und ΔA_b abhängigen, so folgt:

$$H_N = \frac{4k\lambda^2}{\pi^2 d^2} \sum_{a=0}^{n} \left\{\frac{\sin 2\pi\delta\left(\frac{x}{d}-a\right)}{\frac{x}{d}-a}\right\}^2 \Delta A_b\,[1+F] \tag{16b}$$

wobei:

$$F = \frac{1}{\sum_{a=0}^{n} \left| \frac{\sin 2\pi\delta\left(\frac{x}{d} - a\right)}{\frac{x}{d} - a} \right|^2} \sum_{\substack{a=0 \\ a \neq b}}^{n} \sum_{b=0}^{n} \frac{\sin 2\pi\delta\left(\frac{x}{d} - a\right)}{\frac{x}{d} - a} \cdot \frac{\sin 2\pi\delta\left(\frac{x}{d} - b\right)}{\frac{x}{d} - b} \cdot \frac{\cos 2\pi\delta \frac{\overline{A_b}}{A_0}(a-b) \sin 2\pi\delta \frac{\Delta A_b}{A_0}(a-b)}{2\pi\delta \frac{\Delta A_b}{A_0}(a-b)}.$$

§ 7. Die Abbildung eines aus zwei lichtdurchlässigen Elementen bestehenden Objektes im Hell- und Dunkelfeld.

Mit Hilfe der Formeln (13) und (14) kann man folgende Anordnung durchrechnen:

Ein aus zwei lichtdurchlässigen Elementen bestehendes Objekt werde im Mikroskop im Hellfeld mit einem Objektiv beobachtet, dessen numerische Apertur gegeben ist durch:

$$A_0 = 0{,}61 \frac{\lambda}{d}.$$

Wir geben den Objektelementen die Koordinaten:

$$X = 0 \quad Y = 0$$
$$X = d \quad Y = 0.$$

Nehmen wir den Abstand der beiden Elemente als groß gegen die Elemente an, so folgt, daß die Funktion $\varphi(nd; 0)$ gleich Null ist, wenn nicht:

$$n = 0 \quad \text{bzw.} \quad n = 1$$

ist. Ferner ist:

$$\varphi(0; 0) = \varphi(d; 0) = 1.$$

Da im Objekt keine Brechungsexponentendifferenzen auftreten, ergibt sich für das Bild eines Nichtselbstleuchters aus (13a):

$$H_N = 4\pi^2 k A_0^2 A_b^2 \left[\frac{1}{2} \left\{ \frac{J_1\left(1{,}22\,\pi \frac{x}{d}\right)}{1{,}22\,\pi \frac{x}{d}} \right\}^2 + \frac{1}{2} \left\{ \frac{J_1\left(1{,}22\,\pi \left[\frac{x}{d} - 1\right]\right)}{1{,}22\,\pi \left[\frac{x}{d} - 1\right]} \right\}^2 + 2 \frac{J_1\left(1{,}22\,\pi \frac{x}{d}\right)}{1{,}22\,\pi \frac{x}{d}} \frac{J_1\left(1{,}22\,x \left[\frac{x}{d} - 1\right]\right)}{1{,}22\,\pi \left[\frac{x}{d} - 1\right]} \frac{J_1\left(1{,}22\,\pi \frac{A_b}{A_0}\right)}{1{,}22\,\pi \frac{A_b}{A_0}} \right]. \quad (17\,a)$$

Aus (14a) findet man die Helligkeitsverteilung in der Eintrittspupille zu:

$$H_{N'} = 2\pi k A_b^2 \left[1 + 2 \cos 1{,}22\,\pi \frac{\xi}{A_0} \frac{J_1\left(1{,}22\,\pi \frac{A_b}{A_0}\right)}{1{,}22\,\pi \frac{A_b}{A_0}} \right]. \quad (17\,b)$$

Hieraus folgt sofort, da für $\xi = 0$ bzw. $\xi = A_0/1{,}22$: $H_{N'}$ Extremalwerte annimmt:

$$K = 2 \frac{\left| J_1\left(1{,}22\,\pi \frac{A_b}{A_0}\right) \right|}{1{,}22\,\pi \frac{A_b}{A_0}}. \quad (18\,a)$$

Zur Untersuchung der Abbildung werde die Helligkeit in drei Bildpunkten berechnet:

1. in: $x = 0$, 2. in: $x = d$, 3. in: $x = d/2$.

Aus (17a) findet man:

$$\left.\begin{aligned} &1. \quad H_N = 4\pi^2 k A_0^2 A_b^2 \cdot 0{,}125\,, \\ &2. \quad H_N = 4\pi^2 k A_0^2 A_b^2 \cdot 0{,}125\,, \\ &3. \quad H_N = 4\pi^2 k A_0^2 A_b^2 \cdot 0{,}0915 \left[1 + 2 \frac{J_1\left(1{,}22\,\pi \frac{A_b}{A_0}\right)}{1{,}22\,\pi \frac{A_b}{A_0}} \right]. \end{aligned}\right\} \quad (18\,b)$$

Aus (18b) folgt: Zieht man die Irisblende des Kondensors auf, so wächst die Helligkeit mit dem Quadrat der numerischen Apertur der beleuchtenden Strahlen. Zur Vereinfachung der Zeichnung kann man annehmen, daß durch Verringerung der Helligkeit der Lichtquelle in den Bildern der

Objektelemente, also in $x = 0$ bzw. $x = d$ konstante Helligkeit erhalten bleibt. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich die Helligkeit zu:

$$\left.\begin{aligned} &\text{In } x = 0 \text{ bzw. } x = d\text{: } H_N = 0{,}125\, k_1 \\ &\text{In } x = \frac{d}{2}\text{: } \qquad H_N = 0{,}0915\, k_1 \left[1 + 2 \frac{J_1\left(1{,}22\,\pi \frac{A_b}{A_0}\right)}{1{,}22\,\pi \frac{A_b}{A_0}} \right] \end{aligned}\right\} \quad (18\,c)$$

Berechnet man nach (18c) die Helligkeit in den Punkten $x = 0$; $x = d$; $x = d/2$ und nach (18a) den Konsonanzgrad für verschiedene Aperturen der beleuchtenden Strahlen, so kann man Fig. 1 finden. Hier ist über A_b/A_0 die Helligkeit in den drei betrachteten Punkten und der Konsonanzgrad aufgetragen. Man sieht, daß von $A_b/A_0 = 0$ bis $A_b/A_0 = {}^2/_3$ das Objekt nicht ähnlich abgebildet wird. An Stelle der zwei hellen Bilder der Objektelemente tritt ein Bild, das auf nur ein Objektelement an der Stelle $X = d/2$ hinzuweisen scheint. Erst wenn $A_b/A_0 > {}^2/_3$ wird, tritt bei $x = d/2$ eine Einsattelung der Helligkeit ein. Das Bild wird also ähnlich. An diesem Ergebnis ändert sich natürlich nichts, wenn man die an die Lichtquelle gestellte Bedingung fallen läßt, da sie sich nicht auf einzelne Teile, sondern auf das gesamte Bildfeld gleichmäßig auswirkt. Bildet man das Objekt bei Beleuchtung mit sehr engen schiefen Büscheln ab, so ergibt sich aus Formel (13b) für die Helligkeitsverteilung in der Bildebene, wenn man noch beachtet, daß:

$$\lim_{A_1 \to A_2} \frac{\frac{2\pi}{\lambda} B A_1 J_1\left(\frac{2\pi}{\lambda} B A_1\right) - \frac{2\pi}{\lambda} B A_2 J_1\left(\frac{2\pi}{\lambda} B A_2\right)}{\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\frac{A_1^2}{B^2} - \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\frac{A_2^2}{B^2}}$$

$$= \lim_{h \to 0} \frac{(z+h) J_1(z+h) - z J_1(z)}{(z+h)^2 - z^2} = \frac{1}{2} J_0(z) = \frac{1}{2} J_0\left(\frac{2\pi}{\lambda} B \overline{A_b}\right),$$

$$H_N = 2\pi^2 k A_0^2 (A_1^2 - A_2^2) \left[\left\{ \frac{J_1\left(1{,}22\,\pi \frac{x}{d}\right)}{1{,}22\,\pi \frac{x}{d}} \right\}^2 + \left\{ \frac{J_1\left(1{,}22\,\pi \left[\frac{x}{d} - 1\right]\right)}{1{,}22\,\pi \left[\frac{x}{d} - 1\right]} \right\}^2 \right.$$

$$\left. + 2 \frac{J_1\left(1{,}22\,\pi \frac{x}{d}\right)}{1{,}22\,\pi \frac{x}{d}} \frac{J_1\left(1{,}22\,\pi \left[\frac{x}{d} - 1\right]\right)}{1{,}22\,\pi \left[\frac{x}{d} - 1\right]} J_0\left(1{,}22\,\pi \frac{\overline{A_b}}{A_0}\right) \right]. \quad (19\,a)$$

Analog ergibt sich aus (14b) die Helligkeitsverteilung in der Eintrittspupille zu:

$$H_{N'} = 2\pi k\,(A_1^2 - A_2^2)\left[1 + \cos 1{,}22\,\pi\,\frac{\xi}{A_0}\,J_0\left(1{,}22\,\pi\,\frac{\overline{A}_b}{A_0}\right)\right]$$

und damit die Konsonanz zu:

$$K = \left|J_0\left(1{,}22\,\pi\,\frac{\overline{A}_b}{A_0}\right)\right|. \tag{19b}$$

Berechnet man die Helligkeit in den Punkten: 1. $x = 0$, 2. $x = d$, 3. $x = d/2$, so folgt aus (19a):

$$\left.\begin{aligned}
&1.\quad H_N = 2\,\pi^2\,k\,A_0^2\,(A_1^2 - A_2^2)\cdot 0{,}25,\\
&2.\quad H_N = 2\,\pi^2\,k\,A_0^2\,(A_1^2 - A_2^2)\cdot 0{,}25,\\
&3.\quad H_N = 2\,\pi^2\,k\,A_0^2\,(A_1^2 - A_2^2)\cdot 0{,}183\left[1 + J_0\left(1{,}22\,\pi\,\frac{\overline{A}_b}{A_0}\right)\right].
\end{aligned}\right\} \tag{19c}$$

Richtet man die Lichtquelle so ein, daß in $x = 0$ bzw. $x = d$ die Helligkeit konstant bleibt, so ergeben sich aus (19c) die in der Fig. 2 gezeichneten Helligkeitskurven und aus (19b) die Konsonanzkurve aufgetragen über $\overline{A}_b/A_0$.

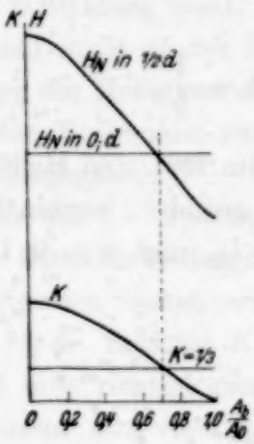


Fig. 1.

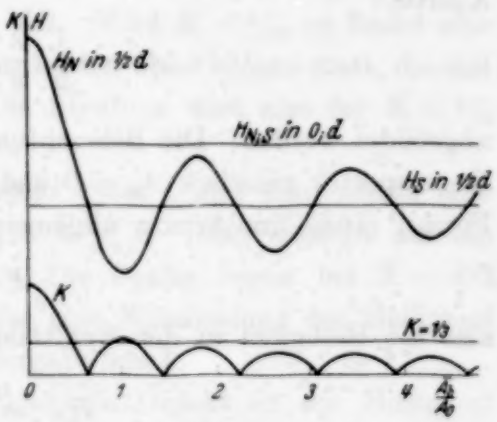


Fig. 2.

Man sieht, daß von $\overline{A}_b > \frac{1}{2}\,A_0$ ab die Abbildung ähnlich bleibt, wie auch immer $\overline{A}_b$ gewählt wird. Je größer $\overline{A}_b$ wird, um so mehr nähert sich die Helligkeit in $x = d/2$ dem für Selbstleuchter dort berechneten Wert. Diese Tatsache kann auch aus der Konsonanzkurve gefolgert werden, die für wachsendes $\overline{A}_b/A_0$ immer mehr dem Wert $K = 0$ zustrebt.

§ 8. Untersuchungen an einfachen Objektstrukturen.

Es ist bisher bewiesen worden, daß im Falle $K = 0$ immer eine dem Selbstleuchter äquivalente Abbildung stattfindet. Es ist nicht anzunehmen, daß mit $K \neq 0$ sofort die äquivalente Abbildung aufhört. Deshalb gibt Berek als das Gebiet, in dem äquivalente Abbildung stattfindet, $K \leqq {}^1/_3$ an. Diese Angabe kann man am besten an einfachen Strukturen untersuchen. Als solche eignen sich Strichgitter, die senkrecht zur Strichrichtung beleuchtet werden. Ähnliche Untersuchungen wurden schon früher von Lakeman und Groosmuller angestellt. Lakeman und Groosmuller stellen keinen Zusammenhang zwischen Abbildungsart und Konsonanzfunktion fest. Sie setzten daher an Stelle der einen Konsonanzfunktion eine Anzahl von Einzelfunktionen, die gleich den in Formel (16) angegebenen Größen:

$$\frac{\sin 2\pi\delta \frac{A_b}{A_0}(a-b)}{2\pi\delta \frac{A_b}{A_0}(a-b)} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\cos 2\pi\delta \frac{\bar{A}_b}{A_0}(a-b) \sin 2\pi\delta \frac{\Delta A_b}{A_0}(a-b)}{2\pi\delta \frac{\Delta A_b}{A_0}(a-b)}$$

waren.

Zur Untersuchung der Berekschen Angabe kann man die Helligkeitsverteilung in der Bildebene bei der Abbildung von aus 2, 3, 4 Spalten bestehenden Objekten berechnen, die mit einem Objektiv der numerischen Apertur:

$$A_0 = \frac{1}{2}\frac{\lambda}{d}, \quad \text{also:} \quad \delta = \frac{1}{2}$$

abgebildet werden. Die Beleuchtung erfolge im zentralen Hellfeld, dessen Grenzapertur zwischen $A_b = 0$ und $A_b = A_0$ geändert werden kann. Aus Formel (16a) findet man allgemein für $\delta = {}^1/_2$ und $x = 0, 1, 2 \ldots \cdot d$:

$$F = 0,$$

also die Helligkeit in den Spaltbildern zu:

$$H_N = \frac{2k\lambda^2}{\pi^2 d^2} A_b \pi^2. \tag{20a}$$

Bei einem aus zwei Spalten bestehenden Objekt folgt für $x = d/2$, also in der Mitte zwischen beiden Spaltbildern:

$$H_N = \frac{2k\lambda^2}{\pi^2 d^2} A_b \cdot 8[1+F]; \quad F = \frac{\sin \pi \frac{A_b}{A_0}}{\pi \frac{A_b}{A_0}}. \tag{20b}$$

Den Konsonanzgrad ermittelt man aus den Berekschen Formeln[1]) zu:

$$K = \frac{\left|\sin \pi \frac{A_b}{A_0}\right|}{\pi \frac{A_b}{A_0}}. \tag{20c}$$

Ähnlich lassen sich H_N und K auch für Objekte mit drei und vier Spalten bestimmen. Trägt man H_N und K über A_b/A_0 auf, so erhält man Fig. 3.

Bei dem aus zwei Spalten bestehenden Objekt sieht man, daß innerhalb des Gebietes $^1/_3 < K \leqq 1$ die Helligkeit zwischen den Spaltbildern (H_2) größer ist als die Helligkeit in den Spaltbildern (H_1). Es findet also eine

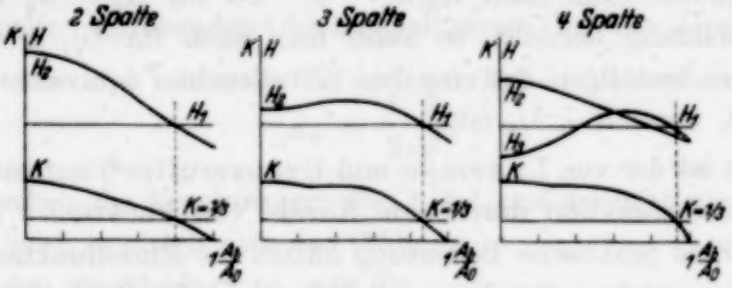


Fig. 3.

H_1: H_N in 0; d. H_1: H_N in 0; d; $2d$. H_1: H_N in 0; d; $2d$; $3d$.
H_2: H_N in $^1/_2 d$. H_2: H_N in $^1/_2 d$; $^3/_2 d$. H_2: H_N in $^1/_2 d$; $^5/_2 d$.
H_3: H_N in $^3/_2 d$.

unähnliche Abbildung statt. Man schließt aus dem mikroskopischen Bild auf nur einen Spalt an der Stelle $X = d/2$. Wird $K < ^1/_3$, so findet eine Einsattelung der Helligkeit zwischen den beiden Spaltbildern statt, die mit abnehmender Konsonanz zunimmt. Die Struktur wird also für $K < ^1/_3$ richtig wiedergegeben.

Für ein aus drei Spalten bestehendes Objekt findet man wieder eine unähnliche Strukturwiedergabe für $^1/_3 < K \leqq 1$. Man schließt auf ein aus zwei Spalten bestehendes Objekt. Die Spalte liegen bei $X = d/2$ bzw. $X = ^3/_2 d$. Erst für $K < ^1/_3$ findet eine Einsattelung der Helligkeit und damit eine richtige Strukturwiedergabe statt.

Bei einem aus vier Spalten bestehenden Objekt ist die Helligkeit zwischen dem ersten und dem zweiten Spalt bzw. zwischen dem dritten und dem vierten Spalt verschieden von der Helligkeit zwischen dem zweiten und dem dritten Spalt. Man sieht, daß sich für $0 \leqq A_b/A_0 < \sim 0{,}4$ folgende Helligkeitsverteilung in der Bildebene ergibt: Die Helligkeit steigt über $x = 0$ bis $x = d/2$. Dann sinkt sie über $x = d$ ab bis

[1]) M. Berek, ZS. f. Phys. **36**, 675; **37**, 387, 1926; **40**, 420, 1927.

$x = {}^3/_2\, d$, steigt wieder bis $x = {}^5/_2\, d$ an und sinkt dann ab. Es ergibt sich also ein Bild, das auf zwei Spalte bei $X = d/2$ und $X = {}^5/_2\, d$ hinzuweisen scheint. Der Abstand dieser beiden Spalte ist $2\,d$. Man sieht, daß schon bei einem aus vier Spalten bestehenden Objekt eine Vereinfachung der Struktur erfolgt, die Wetzlich und ich[1]) bei der Abbildung von Strichgittern, die zentral eng beleuchtet wurden, zeigen konnten.

Für $A_b/A_0 > \sim 0{,}4$ findet dann eine Abbildung statt, die auf drei Spalte bei $X = {}^1/_2\, d$, ${}^3/_2\, d$, ${}^5/_2\, d$ bzw. $X = 0$, ${}^3/_2\, d$, $2\,d$ hinzuweisen scheint. Wird $K < {}^1/_3$, so wird das Objekt ähnlich abgebildet.

Wächst die Strichzahl des Gitters, so rückt der Wert A_b/A_0, für den $K = {}^1/_3$, immer mehr nach $A_b/A_0 = 1$. Da für $A_b = A_0$ stets Selbstleuchterabbildung herrscht, so kann man auch für Gitter mit großen Strichzahlen bestätigen, daß eine dem Selbstleuchter äquivalente Abbildung stattfindet, wenn $K < {}^1/_3$ ist.

Damit ist der von Lakeman und Groosmuller[2]) aufgestellte Ersatz der Konsonanzfunktion durch eine Anzahl von Funktionen hinfällig geworden. Eine praktische Bedeutung hätten die Einzelfunktionen niemals gehabt, da es nicht möglich ist, im Mikroskop die Größe jeder Funktion zu messen, sondern da nur ihr Gesamteinfluß festgestellt werden kann. Die Funktion, die diesen Gesamteinfluß darstellt, ist eben die Konsonanzfunktion, deren experimentelle Ermittelung jederzeit möglich ist.

Es muß nun noch auf eine weitere Bemerkung von Lakeman und Groosmuller eingegangen werden. Lakeman und Groosmuller stellen folgendes Experiment an: Sie beleuchten ein aus zwei Spalten bestehendes Objekt senkrecht zu den Strichen mit variabler Apertur $\overline{A_b}$ und einem äußerst schmalen Aperturbereich ΔA_b. Die numerische Apertur des Aufnahmeobjektives beträgt:

$$A_0 = \frac{1}{2}\,\frac{\lambda}{d}.$$

Das Objekt wird richtig wiedergegeben, wenn $\overline{A_b} = A_0$ ist. Wächst oder sinkt $\overline{A_b}$, so hört nicht sofort die richtige Wiedergabe des Objektes auf, sondern die Einsattelung der Helligkeit zwischen den Spaltbildern nimmt langsam ab, bis für $\overline{A_b} = 0$ bzw. $\overline{A_b} = 2\,A_0$ das Bild der beiden Spalte auf nur einen Spalt zwischen beiden hinzuweisen scheint. Es handelt sich bei den Versuchen von Lakeman und Groosmuller um einen periodischen Wechsel von richtiger und falscher Abbildung, wobei eine Periode, innerhalb

[1]) G. Stade u. H. Wetzlich, ZS. f. Phys. **86**, 373, 1933. — [2]) C. Lakeman u. Th. Groosmuller, ebenda **53**, 574, 1929; Ann. d. Phys. (5) **1**, 821, 1929.

deren gerade alle Abbildungsarten vorhanden sind, von $\overline{A_b} = 0$ bis $\overline{A_b} = A_0$ bzw. von $\overline{A_b} = A_0$ bis $\overline{A_b} = 2\,A_0$ reicht. Nun fanden Lakeman und Groosmuller weiter, daß beim Vergrößern des Aperturintervalles der beleuchtenden Strahlen diese Periodizität abnahm und schließlich vollkommen verschwand, wenn das Intervall gerade die Größe einer Periode hatte, also z. B. von $\overline{A_b} = A_0$ bis $\overline{A_b} = 2\,A_0$ reichte. Das Verschwinden der Periodizität ist gleichbedeutend mit einer dem Selbstleuchter äquivalenten Abbildung. Aus diesen Versuchen folgerten Lakeman und Groosmuller den Satz, daß dann eine dem Selbstleuchter äquivalente Abbildung stattfindet, wenn das Intervall der beleuchtenden Strahlen gerade eine ganze Periode umschließt. Die Helligkeitsverteilung in der Bildebene bei der Abbildung eines aus zwei Spalten bestehenden Objektes mit einem Objektiv der numerischen Apertur:

$$A_0 = \frac{1}{2}\frac{\lambda}{d},$$

das mit Büscheln des Aperturintervalles $2\,\Delta A_b$ und der mittleren Apertur $\overline{A_b}$ beleuchtet wird, ermittelt man aus (16b) zu:

1. In den Spaltbildern $(x = 0; d)$:

$$H_N = \frac{4\,k\,\lambda^2}{\pi^2\,d^2}\,\Delta A_b \cdot \pi^2 . \tag{21a}$$

2. Zwischen den Spaltbildern $(x = d/2)$:

$$H_N = \frac{4\,k\,\lambda^2}{\pi^2\,d^2}\,\Delta A_b \cdot 8[1 + F], \quad F = \frac{\cos\pi\dfrac{\overline{A_b}}{A_0}\sin\pi\dfrac{\Delta A_b}{A_0}}{\pi\dfrac{\Delta A_b}{A_0}}. \tag{21b}$$

Der Konsonanzgrad ist gegeben durch:

$$K = \frac{\left|\cos\pi\dfrac{\overline{A_b}}{A_0}\sin\pi\dfrac{\Delta A_b}{A_0}\right|}{\pi\dfrac{\Delta A_b}{A_0}}. \tag{21c}$$

Für sehr schmale beleuchtende Büschel $(\Delta A_b \to 0)$ ist:

$$F = \cos\pi\frac{\overline{A_b}}{A_0}, \quad K = \left|\cos\pi\frac{\overline{A_b}}{A_0}\right|. \tag{21d}$$

Trägt man mit (21) H_N und K über $\overline{A_b}/A_0$ auf, so ergibt sich Fig. 4.

Man sieht, daß sich die von Lakeman und Groosmuller experimentell gefundene Periodizität berechnen läßt. Bei $\overline{A_b}/A_0 = 0, 2, 4 \ldots$ findet vollkommen falsche Abbildung, bei $\overline{A_b}/A_0 = 1, 3, 5 \ldots$ kontrastreiche

richtige Strukturwidergabe statt. Für $\overline{A_b}/A_0 = 0{,}5$ tritt wegen $K = 0$ eine Helligkeitsverteilung ein, die der eines Selbstleuchters äquivalent ist. Nun ist die Kurve für H_N in $x = d/2$ zu $\overline{A_b}/A_0 = 0{,}5$ antisymmetrisch. Öffnet man demnach das Intervall der beleuchtenden Strahlen symmetrisch zu $\overline{A_b}/A_0 = 0{,}5$, so wird stets eine dem Selbstleuchter äquivalente Abbildung bestehen bleiben, wie groß man auch ΔA_b wählt. Dies ergibt sich aus (21c), denn da $\cos \pi \cdot 0{,}5 = 0$ ist, folgt $K = 0$. Diese Erscheinung ist in dem von Lakeman und Groosmuller aufgestellten Satz nicht enthalten. Wohl

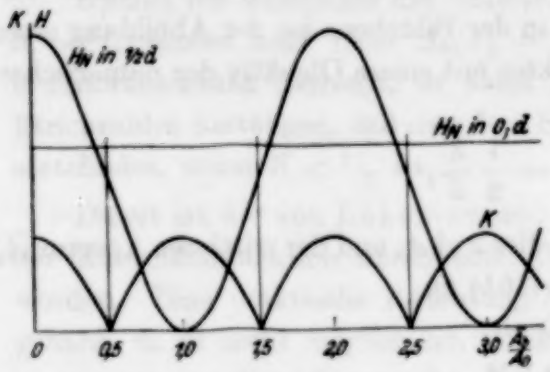


Fig. 4.

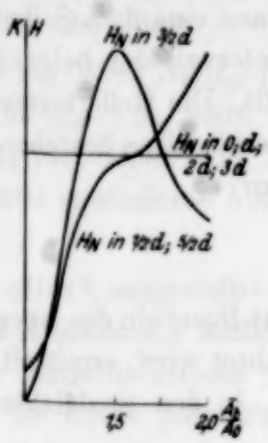


Fig. 5.

aber ist dieser Satz ein Grenzfall der Konsonanzfunktion, denn öffnet man das Intervall der beleuchtenden Strahlen symmetrisch zu $\overline{A_b}/A_0 = 0{,}5$, so weit, daß $2\,\Delta A_b$ von 0 bis A_0 reicht, so wird natürlich auch hierfür eine dem Selbstleuchter äquivalente Abbildung stattfinden.

Noch eine weitere Tatsache ist in dem Satz von Lakeman und Groosmuller nicht enthalten: Aus Fig. 2 geht hervor, daß mit zunehmendem $\overline{A_b}/A_0$ bei Abbildung mit kreisförmig begrenzten Systemen die Abbildung um so mehr der eines Selbstleuchters äquivalent wird, je größer $\overline{A_b}/A_0$ wird. Zur Erzeugung einer äquivalenten Abbildung ist es demnach nicht nötig, daß die Breite der beleuchtenden Büschel eine Periode umschließt.

Wir sehen aus den gegebenen Ausführungen, daß die Bereksche Konsonanzfunktion den Periodizitätssatz von Lakeman und Groosmuller als Grenzfall enthält. Sie ist ihm also übergeordnet. Außerdem ist die experimentelle Ermittelung des Konsonanzgrades bedeutend einfacher als die Untersuchung der Periodizität.

Die in Fig. 3 bei einer aus vier Spalten bestehenden Struktur unter gewissen Umständen gefundene Vereinfachung der Struktur kann man auch feststellen, wenn man diese Struktur mit schiefen engen Büscheln beleuchtet. Diese Erscheinung sieht man aus Fig. 5. Von $\overline{A_b}/A_0 = 1$

bis $\overline{A}_b/A_0 = 1{,}3$ erfolgt eine ähnliche Wiedergabe der Struktur. Für $1{,}3 < \overline{A}_b/A_0 < 1{,}8$ sieht man eine Struktur, die auf drei Spalte an den Stellen $X = 0,\ {}^3/_2\,d,\ 2\,d$ bzw. $X = {}^1/_2 d,\ {}^3/_2\,d,\ {}^5/_2\,d$ hinzuweisen scheint. $\overline{A}_b/A_0 > 1{,}8$ ergibt eine Abbildung von nur zwei Spalten bei $X = d/2$ und $X = 5\,d/2$; man findet wieder die schon mehrfach erwähnte Vereinfachung der Struktur.

Zusammenfassung.

1. In vorliegenden Rechnungen wird durch Umformung der allgemeinen Abbildungsgleichungen der Beugungstheorie bewiesen, daß dann die Abbildung eines nichtselbstleuchtenden Objektes der eines selbstleuchtenden äquivalent ist, wenn die von dem nichtselbstleuchtenden Objekt in der Eintrittspupille des abbildenden Objektives hervorgerufene Helligkeitsverteilung der eines Selbstleuchters entspricht.

2. Es wird nachgewiesen, daß die Struktur von Schalen der Diatomeen im Hellfeld schwer aufzulösen ist. Bei der praktischen Beobachtung ist zum Suchen einer Struktur konsonante Abbildung zu wählen. Für die eigentliche Abbildung der Struktur ist dissonante vorzuziehen.

3. Die Integration der allgemeinen Abbildungsgleichungen wird für symmetrische Beleuchtung, a) für beliebige Objekte bei kreisförmigen Blenden, b) für Strichgitter bei Beleuchtung senkrecht zu den Gitterstrichen durchgeführt.

4. Mit Hilfe der allgemeinen Abbildungsgleichungen werden einfache Strukturen untersucht.

5. Durch diese Untersuchungen wird gezeigt, daß das von Berek angegebene Gebiet $K \leqq {}^1/_3$ gut mit dem Gebiet übereinstimmt, in dem ein Objekt ähnlich abgebildet wird. Ein Ersatz der Konsonanzfunktion durch Periodizitätsbetrachtungen bei Abbildung mit schmalen schiefen Büscheln erscheint unzweckmäßig, da die Konsonanzfunktion umfassender ist als der von Lakeman und Groosmuller aufgestellte Satz.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Klughardt, für sein großes Interesse an dieser Arbeit und für deren stete Förderung zu danken.

Zur Frage der reversiblen magnetischen Zustandsänderungen und der magnetischen Nachwirkung.

Von **Edel-Agathe Neumann** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1934.)

Es ist grundsätzlich zwischen reversiblen, d. h. verlustfreien, und direkt umkehrbaren, d. h. durch — in beiden Richtungen gültige — Strecken darstellbaren, magnetischen Zustandsänderungen zu unterscheiden. Das Vorkommen in Strenge direkt umkehrbarer Vorgänge wird durch das Vorhandensein eines „Jordanschen Verlustgliedes" ausgeschlossen, falls das Verlustglied als Hysterese zu deuten ist, nicht dagegen, falls es auf Nachwirkung beruht. Nach den zur Zeit vorliegenden Beobachtungen scheint es aber, daß es als Nachwirkung zu deuten ist.

Für die Existenz der durch R. Gans in die Betrachtung eingeführten reversiblen Vorgänge sind eine Reihe von Beweisen erbracht worden[1]). Besonders untersucht wurde letzthin[2]) die Frage, ob das Vorhandensein des „Jordanschen Verlustgliedes" $\frac{\lambda}{8\pi} h^2$ (h Amplitude der kleinen Feldänderung) das Vorkommen streng reversibler Vorgänge ausschlösse. Folgende Überlegung führte dazu, diese Frage zu verneinen. Wird die kleine Feldänderung h einem Felde $\mathfrak{H}_{\ddot{u}}$ überlagert, so ändert sich bei jedem Wechsel zwischen $\mathfrak{H}_{\ddot{u}}$ und $\mathfrak{H}_{\ddot{u}} + h$ die Magnetisierungsenergie um $\Delta W = \frac{\mu_r}{4\pi} \mathfrak{H}_{\ddot{u}} \cdot h$. Der Energieverlust Q bei der kleinen Änderung enthält außer dem Jordanschen Verlustgliede ein in h kubisches Glied, das beim Übergang $h \to 0$ außer acht gelassen werden kann. Der relative Verlust, d. i. das Verhältnis von Energievergeudung zu gesamter Energieänderung wird demnach in der Grenze gleich

$$\lim_{h \to 0} \text{const} \frac{\lambda h}{\mu_r \mathfrak{H}_{\ddot{u}}},$$

verschwindet also, da λ/μ_r nach Wittke[2]) überall endlich bleibt, für jedes von 0 verschiedene $\mathfrak{H}_{\ddot{u}}$. Sieht man von $\mathfrak{H}_{\ddot{u}} = 0$ als singulärem Bereich ab, so gibt es also stets kleine Änderungen der magnetischen Energie, die mit einem gegen sie verschwindenden Verlust verknüpft sind, d. h. im energetischen Sinne reversible magnetische Zustandsänderungen.

Eine andere Frage ist es jedoch, ob die kleinen Schleifen, die der magnetische Zustand bei Feldänderungen um den Wert h durchläuft, im

---

[1]) Z. B. E. Spuhrmann, ZS. f. Phys. **39**, 332, 1926. — [2]) H. Wittke. Ann. d. Phys. (5) **18**, 679, 1933.

Grenzfalle in doppelt durchlaufene Strecken übergehen. Dies wird bei $\lambda \neq 0$ auch für ein endliches $\mathfrak{H}_{ü}$ nicht der Fall sein, falls λ die Form der statischen Hysteresisschleife mitbestimmt. Um das zu zeigen, benutzen wir die Berechnung der Schleifenastgleichung für einen kleinen Zyklus, die Gans[1]) mit Berücksichtigung des Jordanschen Verlustgliedes durchgeführt hat. Gans setzte voraus, daß die Spitze einer Schar symmetrisch zum 0-Punkt der $\mathfrak{B}$—$\mathfrak{H}$-Ebene gelegener kleiner Schleifen, bezogen auf das Zentrum, der Gleichung

$$\mathfrak{B} = \mu \cdot \mathfrak{H} + \nu' \mathfrak{H}^2 \quad [\text{Rayleigh}^2)] \tag{1}$$

genügt, daß jeder Schleifenast, bezogen auf die zuletztberührte Schleifenspitze, eine Parabel mit vertikaler Achse ist [Rayleigh[2])] und daß die Hystereseſläche F durch den von Jordan[3]) bei Tonfrequenz gefundenen, von Wittke[4]) bis zu 12,5 Hz. hinunter bestätigten Ausdruck für die Energievergeudung Q bei einem Zyklus der Feldamplitude h gegeben ist:

$$Q = \frac{\lambda}{8\pi} h^2 + \frac{\nu}{12\pi} h^3 \quad \text{(Jordan-Wittke)}, \tag{2'}$$

$$F = 4\pi Q = \frac{\lambda}{2} h^2 + \frac{\nu}{3} h^3. \tag{2}$$

Dies führte zur Aufstellung der Schleifenastgleichung, bezogen auf die zuletztberührte Spitze, in der Form

$$\eta = p\,\xi + q\,\xi^2 \tag{3}$$

mit

$$p = \mu - \frac{3\lambda}{2} + \left(\frac{\nu'}{2} - \nu\right) h \tag{3a}$$

und

$$q = \frac{3\lambda}{2h} + \nu. \tag{3b}$$

Die differentielle Permeabilität an der Spitze ist hiernach gegeben durch

$$\left(\frac{d\eta}{d\xi}\right)_{\xi = h} = p + 2qh = \mu + \frac{3\lambda}{2} + \left(\frac{\nu'}{2} + \nu\right) h \text{ vor jeder Feldumkehr}, \tag{4a}$$

$$\left(\frac{d\eta}{d\xi}\right)_{\xi = 0} = p = \mu - \frac{3\lambda}{2} + \left(\frac{\nu'}{2} - \nu\right) h \text{ nach jeder Feldumkehr}^5). \tag{4b}$$

---

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. (5) **18**, 701, 1933. — [2]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **23**, 225, 1887. — [3]) H. Jordan, Elektr. Nachr.-Techn. **1**, 7, 1924; im folgenden als J I angeführt. — [4]) H. Wittke, l. c. — [5]) Nach Rayleigh ist (vgl. Gans, l. c.)

$$\left(\frac{d\eta}{d\xi}\right)_{\xi = 0} = \mu, \quad \text{also} \quad \text{a) } \lambda = 0, \quad \text{b) } \frac{\nu'}{2} = \nu, \quad \text{c) } \eta = \mu\,\xi + \frac{\nu'}{2}\,\xi^2.$$

Die Differenz zwischen den beiden Größen strebt für $h \to 0$ gegen den Wert 3λ.

Diese Ableitung bezieht sich zunächst nur auf Zyklen, die zum 0-Punkt der $\mathfrak{B}$—$\mathfrak{H}$-Ebene symmetrisch sind, denn nur für diese gilt die benutzte Rayleighsche Amplitudengleichung (1). Doch kann man beim Grenzübergang $h \to 0$ vereinfachend annehmen, daß die Schleifenastgleichung auch beim Vorhandensein eines überlagerten Feldes in der gleichen Form gilt wie beim Nullpunkt der $\mathfrak{B}$—$\mathfrak{H}$-Ebene, insbesondere, da für unsere Zwecke eine qualitative Betrachtung genügt. Dann folgt, daß, wie behauptet, die Schleifen nicht gegen Strecken konvergieren, solange $\lambda \neq 0$, unabhängig von $\mathfrak{H}_{\ddot{u}}$. Versteht man also den Begriff der Reversibilität, wie es zuweilen geschehen ist[1]), dahin, daß der magnetische Zustand der Feldänderung auf eindeutigem Wege folgen soll, so muß man sagen, daß das Vorkommen reversibler Vorgänge auch bei überlagertem Felde $\mathfrak{H}_{\ddot{u}} \neq 0$ an das Verschwinden von λ gebunden ist.

Es zeigt sich hier, daß die beiden üblichen Definitionen eines reversiblen magnetischen Vorganges grundsätzlich verschieden sind. Man wird dazu geführt, die aus der Thermodynamik[2]) bekannte Unterscheidung zwischen nur reversiblen Vorgängen und solchen, die darüber hinaus auch in ihren ganzem Verlaufe direkt umkehrbar sind, auch auf die magnetischen Vorgänge zu übertragen. Mit Einführung dieser Unterscheidung lauten die besprochenen Tatsachen:

„Reversible" Vorgänge existieren auch bei $\lambda \neq 0$ für jedes endliche $\mathfrak{H}_{\ddot{u}}$.
„Direkt umkehrbare" Vorgänge existieren jedoch nur bei $\lambda = 0$.

Schon Jordan (H. Jordan, ZS. f. techn. Phys. **11**, 2, 1930; im folgenden als J II angeführt) führte eine Erweiterung der Rayleighschen Beziehungen ein, um dem Umstande Rechnung zu tragen, daß der Zusammenhang b) zwischen dem Anstiegsfaktor der Amplitudenpermeabilität und dem Koeffizienten des in h kubischen Verlustgliedes sich bei Tonfrequenzmessungen nicht bestätigt hatte. Seine Darstellung des Schleifenastes unterscheidet sich von der Ganschen nur durch das Fehlen des λ-Gliedes. Davon wird unten ausführlicher die Rede sein. — Man kann sich fragen, ob die in der Herleitung von (3), (3a), (3b) benutzten Rayleighschen Beziehungen nicht in demselben Maße einer Nachprüfung bedürftig sind, wie die Beziehungen a), b), c). Doch rechtfertigt sich die Übernahme der Gleichung (1) durch die große Genauigkeit, mit der sie die Rayleighschen Messungen darstellte, sowie durch Bestätigungen in neuerer Zeit, und die Aussage, daß der Schleifenast die Form einer Parabel mit vertikaler Achse hat, liefert zumindest einen bequemen Ansatz, zu dessen Aufgabe zunächst kein experimenteller Befund zwingt.

[1]) Siehe R. Gans, ZS. f. Phys. **29**, 270, 1924; Handb. d. Phys., 1. Aufl., Bd. XV, A, Kap. 1, Ziffer 84. — [2]) Vgl. z. B. Handb. d. Phys., 1. Aufl., Bd. IX, Kap. 1, Ziffer 32.

Daß λ bei wachsenden $\mathfrak{H}_{ü}$ nach den Messungen von Goldschmidt[1]) und den späteren von Wittke[2]) gegen 0 geht, bedeutet natürlich nur, daß sich die direkte Umkehrbarkeit gegen 0 gehender Änderungen durch Steigerung von $\mathfrak{H}_{ü}$ beliebig annähern läßt, während von der Reversibilität solcher Änderungen gezeigt werden konnte, daß sie für jedes endliche $\mathfrak{H}_{ü}$ in Strenge vorhanden ist.

Daß die Forderung der direkten Umkehrbarkeit eines Vorganges wesentlich straffer ist als die der Reversibilität, soll noch einfacher als im Vorangehenden an einem groben, konstruierten Beispiel veranschaulicht werden. Wir ersetzen dazu (s. Fig. 1) einen Zyklus in der $\mathfrak{B}$—$\mathfrak{H}$-Ebene durch einen rechteckigen Kurvenzug mit gleichem μ_r und nehmen an, daß diese Gestalt beim Übergang $h \to 0$ erhalten bleibt[3]). Die oben angestellte Energiebetrachtung läßt sich wegen $Q = \frac{\mu_r}{4\pi} h^2$ sinngemäß auf diesen Fall übertragen und lehrt, daß auch eine solche Änderung, bei der der Zyklus nach Voraussetzung für beliebig kleines h in sinnfälligster Weise von der Form eines doppelt durchlaufenen eindimensionalen Gebildes abweicht, im Grenzfalle $h \to 0$ reversibel ist.

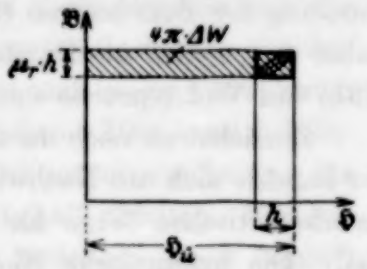


Fig. 1.
Zur Veranschaulichung reversibler, nicht direkt umkehrbarer Vorgänge.

Daraus folgt, daß die Aussage „Es gibt in Strenge reversible Vorgänge" wesentlich an Inhalt verliert, wenn man die Reversibilität nicht im Sinne der direkten Umkehrbarkeit verstehen darf, mit anderen Worten, wenn $\lambda \neq 0$.

Andererseits kann die Aussage, daß keine direkt umkehrbaren Vorgänge in Strenge vorkommen, unter gewissen Voraussetzungen trivial sein. Dann nämlich, wenn diese Aussage sich statt auf quasistatische Zustandsänderungen auf dynamische bezieht und eine magnetische Nachwirkung vorhanden ist. In diesem Falle ist es sehr wohl möglich, daß die quasistatisch durchlaufenen Zyklen gegen Strecken konvergieren, während die dynamisch durchlaufenen es, wegen der durch Nachwirkung bewirkten Phasenverzögerung der Induktionsänderung gegen die Feldänderung[4]) nicht tun.

---

[1]) R. Goldschmidt, ZS. f. techn. Phys. **13**, 534, 1932. — [2]) H. Wittke, l. c. — [3]) Daß das, wie man sich leicht überlegt, physikalisch nicht realisierbar sein kann spielt für den Gedankengang keine Rolle. — [4]) Phasenverzögerung und Verluste durch Wirbelströme nehmen wir hier stets als nicht vorhanden oder bereits rechnerisch eliminiert an. Vgl. Jordan, l. c.; Wittke, l. c. — Bedenkt man, daß λ dem amplitudenunabhängigen Bestandteil eines Verlustwinkels, d. i. mit anderen Worten, einer amplitudenunabhängigen Phasenverzögerung der Induktionsänderung gegenüber der Feldänderung proportional ist, so ergibt sich übrigens sofort, ohne die obige Ableitung, daß $\lambda \neq 0$ direkt umkehrbare Vorgänge ausschließt.

Jordan selbst nimmt an, daß das von ihm gefundene Verlustglied nicht auf Hysteresis beruht, sondern sich vollständig auf Nachwirkung zurückführen läßt, folglich, daß es nur bei wechselnder Magnetisierung auftritt.

Eins seiner Argumente, nämlich, daß eine einfache Erweiterung der Rayleighschen Beziehungen über die von ihm eingeführte[1]) hinaus nicht zu einer Einbeziehung von λ in die Schleifenastgleichung führen könnte, beruhte allerdings auf einer zu speziellen Forderung bezüglich der Konstanten der Schleifenastgleichung[2]) und konnte von Gans durch die Aufstellung der Beziehungen (3), (3a), (3b) widerlegt werden. Man kann nun aber zeigen, daß die Darstellung der Schleifenastgleichung durch (3), (3a), (3b) auf Widersprüche mit der Erfahrung stößt.

Zunächst sei noch daran erinnert, daß Jordan[3]) auf seine Vermutung, es handele sich um Nachwirkung, ursprünglich nicht auf dem mehr formal mathematischen Wege der besagten Darstellbarkeitsüberlegung gekommen ist. Die magnetische Nachwirkung ist eine nachweislich vorkommende Erscheinung[4]); es war zu erwarten, daß sie sich in dem von Jordan behandelten Erscheinungskreis wiederfinden würde, und Jordan beobachtete bei einem Stoffe, dem ein besonders deutlicher Nachwirkungseffekt zugeschrieben wurde (Stahl), ein besonders augenfälliges Auftreten des λ-Gliedes[5]). Mit der hierauf gegründeten Annahme, daß die Nachwirkungserscheinungen gerade in das λ-Glied eingehen und nicht, wie Wittke meint, im wesentlichen mit den Wirbelströmen zusammen Anlaß zu einem frequenzabhängigen Verlustglied geben, befand er sich in gutem Einklang mit der vom dielektrischen Fall[6]) übernommenen Theorie der Nachwirkung, wonach der Nachwirkungsverlustwinkel amplitudenunabhängig ist und über einen weiten Bereich praktisch frequenzunabhängig sein kann. Das Ergebnis

[1]) Vgl. Fußnote 5, S. 309. — [2]) Jordan (J II) verlangte, daß sie die Form ganzer rationaler Funktionen in h hätten. Diese Beschränkung hat er zwar nicht ausgesprochen, sie geht aber deutlich aus dem Satze hervor: „Eine mit den Meßergebnissen verträgliche Annahme ist dann nur $k_1 = k_{10} + k_{11} H_1$" ($k_1 = p$; $H_1 = h$). Die fraglichen Meßergebnisse bestehen offensichtlich darin, daß die Rayleighsche Amplitudengleichung mit Bestimmtheit kein kubisches Glied enthält. Nur wenn man sich auf ganze rationale Funktionen beschränkt, führt dieser Umstand eindeutig zu dem Ansatz, daß k_2 ($= q$) von H_1 unabhängig, k_1 in H_1 linear sein muß. — [3]) Siehe J I. — [4]) Ältere Beobachtungen: z. B. Lord Rayleigh, l. c., M. Wien, Wied. Ann. **66**, 859, 1898; Beobachtungen in neuerer Zeit: z. B. P. C. Hermann, ZS. f. Phys. **84**, 565, 1933; E.-A. Neumann, ebenda **83**, 619, 1933. Im vorliegenden Zusammenhange kommen insbesondere die Beobachtungen bei kleinen Feldern (Rayleigh, Hermann) in Betracht. — [5]) Auch Goldschmidt (l. c.) fand diese Parallelität zwischen zeitabhängigen Effekten und ausgeprägtem λ-Glied, und zwar in noch auffallenderem Maße. — [6]) K. W. Wagner, Ann. d. Phys. (4) **40**, 817, 1913.

der Wittkeschen Untersuchungen, daß nämlich die beim Übergang zu genügend kleinen Frequenzen notwendig doch auftretende Frequenzabhängigkeit des fraglichen Verlustwinkels bis zu Frequenzen von 12,5 Hz hinunter nicht zu beobachten war, spricht nicht gegen die Jordansche Annahme, da die Frage offen bleibt, ob die Frequenz von 12,5 Hz. wirklich in diesem Sinne „genügend klein" ist.

In der Tat erhält die Vermutung, daß das λ-Glied Nachwirkung ist, noch eine experimentelle Stütze durch die Meßergebnisse von Shackelton und Barber[1]), die sich auf die Abhängigkeit des Verlustwinkels und der 3. Oberwelle der Induktion (bzw. der von ihr erzeugten Spannung V_3) von der Feldamplitude für gleiches Material beziehen und in dem erwähnten Widerspruch zu der Darstellung (3), (3a), (3b) stehen. Man kann bei sinförmigem Feldverlauf die Amplitude jeder Induktionsoberwelle aus der Schleifenastgleichung nach dem Vorgange Rayleighs[2]) ableiten. Man hat die Gleichung dazu auf das Schleifenzentrum zu beziehen. Nach Gans[3]) ergibt sich die Gleichung

$$\mathfrak{B} = \left(\mu + \frac{\nu'}{2} h\right)\mathfrak{H} \mp \left(\frac{3\lambda}{2h} + \nu\right)\left(\frac{h^2}{4} - \mathfrak{H}^2\right) \tag{5}$$

(wobei das obere Vorzeichen für den aufsteigenden, das untere für den absteigenden Ast gilt). Sei nun $\mathfrak{H}$ eine rein harmonische Funktion der Zeit

$$\mathfrak{H} = \frac{h}{2}\cos\omega t,$$

so wird

$$\mathfrak{B} = \left(\mu + \frac{\nu'}{2} h\right)\frac{h}{2}\cos\omega t \mp \left(\frac{3\lambda}{2h} + \nu\right)\frac{h^2}{4}(1 - \cos^2\omega t)$$

$$= \left(\mu + \frac{\nu'}{2} h\right)\frac{h}{2}\cos\omega t \mp \left(\frac{3\lambda}{8} h + \frac{\nu}{4} h^2\right)\sin^2\omega t.$$

Die Entwicklung von $\mp \sin^2\omega t$ in eine Fourier-Reihe ergibt die Oberwellen von $\mathfrak{B}$.

$$\mp \sin^2\omega t = \frac{8}{3\pi}\sin\omega t - \frac{8}{15\pi}\sin 3\omega t - \frac{8}{105\pi}\sin 5\omega t - \cdots. \tag{6}$$

Die Amplitude jeder auftretenden Oberwelle der Induktion ist also gleich einem Zahlenfaktor mal dem Ausdruck $\frac{3\lambda}{8} h + \frac{\nu}{4} h^2$ [4]). Es folgt

$$V_3 = K\left(\frac{\lambda}{2} h + \frac{\nu}{3} h^2\right),$$

$$\frac{V_3}{h} = K\left(\frac{\lambda}{2} + \frac{\nu}{3} h\right).$$

[1]) W. J. Shackelton u. I. G. Barber, Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. 47, 429, 1928. Diese Ergebnisse hat bereits Jordan (J II) herangezogen. — [2]) Lord Rayleigh, l. c. — [3]) R. Gans, l. c. — [4]) = der Remanenz.

Die Abhängigkeit des Verlustwinkels φ (bzw. seines tg; da $\varphi \ll 1$) von h erhält man aus Gleichung (2′) in derselben Form:

$$\operatorname{tg}\varphi = K_1\left(\frac{\lambda}{2} + \frac{\nu}{3}h\right).$$

(Hierin ist die Amplitudenabhängigkeit der Permeabilität als unwesentlich außer acht gelassen.)

In der Kurve $\frac{V_3}{h} \perp h$ müßte sich demnach ein konstantes Glied in demselben Maße ausprägen wie in der Kurve $\operatorname{tg}\varphi \perp h$. Rechnet man aber die Ergebnisse der Shackelton-Barberschen Messungen an Permalloy,

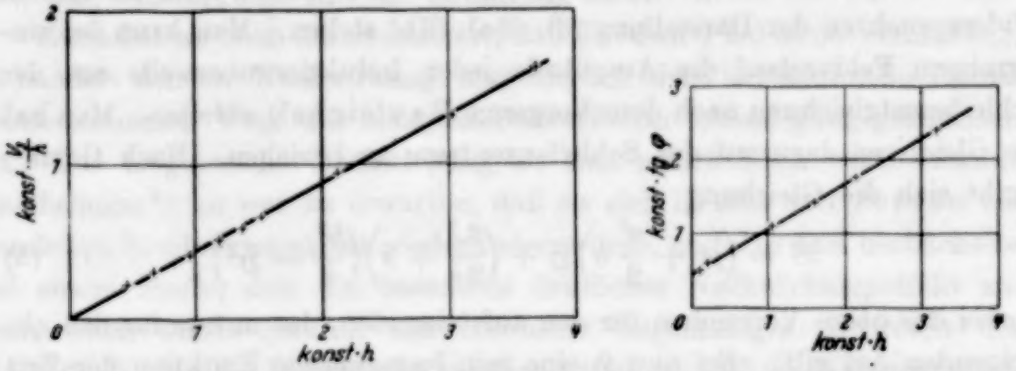


Fig. 2. Verlustwinkel und 3. Oberwelle der induzierten Spannung in Abhängigkeit von der Feldamplitude nach Shackelton und Barber.

wie es Jordan getan hat, in die betreffende Form um (siehe Fig. 2), so ergibt sich, daß dies in keiner Weise erfüllt ist. Während die Kurve $\operatorname{tg}\varphi \perp h$ einen ausgeprägten Abschnitt auf der Achse $h = 0$, also ein ausgeprägtes λ-Glied zeigt, fehlt dieser Abschnitt bei der Kurve $\frac{V_3}{h} \perp h$ [1]).

Die Darstellung der kleinen Magnetisierungsschleifen in der Form (3), (3a), (3b) läßt sich also nicht aufrechterhalten. Zur Lösung der Diskrepanz bleiben immer noch zwei Möglichkeiten denkbar: Entweder darf λ nicht in die Form der quasistatisch durchlaufenen Schleife hereingenommen werden, oder man muß die Rayleighsche Aussage fallen lassen, daß die Schleifenäste Parabeln mit vertikaler Achse sind [vgl. Fußnote 3, S. 309].

[1]) Bei der anderen von Shackelton und Barber untersuchten Probe liegen die Verhältnisse ganz ähnlich; die sorgfältige Ausmessung der beobachteten V_3-Kurve ergibt allerdings hier eine schwache Krümmung der Kurve $V_3/h \perp h$, und der Gang der Kurve gestattet keine klare Entscheidung darüber, ob sie streng durch Null geht. Ein mit den Meßergebnissen verträglicher Restabschnitt bleibt aber auf jeden Fall ein Bruchteil des zu erwartenden, ganz abgesehen davon, daß ihm nur sekundäre Bedeutung zuzuschreiben ist, da die Tatsache der Kurvenkrümmung auf noch ungeklärte Nebeneffekte bei dieser Probe deuten kann.

Ein Verschwinden der Oberwellen bei kleinen Feldamplituden bedeutet, daß die Schleifen in der Grenze reine Ellipsen werden. Zweifellos ist nun die Erklärung einer solchen Form durch eine feste zeitliche Phasenverzögerung, also Nachwirkung, die nächstliegende und zwangloseste, hat also zumindest große Wahrscheinlichkeit für sich.

Wir fassen die sich im vorliegenden Zusammenhange ergebenden Folgerungen dieser Deutung zusammen:

Für quasistatisch durchlaufene Zyklen kann man weiterhin den Rayleighschen Ansatz beibehalten, daß die Schleifenäste Parabelform haben. Bei quasistatischen Zustandsänderungen tritt kein λ-Glied auf. Infolgedessen gehen die Zyklen in der Grenze $h \to 0$ in doppelt durchlaufene Strecken über. Es gibt also in Strenge nicht nur reversible, sondern auch direkt umkehrbare Zustandsänderungen auch bei Stoffen, die Jordansche Verluste aufweisen. Die doppelt durchlaufenen Strecken werden bei periodisch wechselnden Feldänderungen (und zwar nach den Messungen von Wittke schon bei der geringen Frequenz von 12,5 Hz) infolge einer amplitudenunabhängigen Phasenverzögerung der Induktion gegenüber dem Felde (Nachwirkung) in Ellipsen auseinandergezogen.

Es soll hier noch kurz auf den Einwand eingegangen werden, den H. Wittke[1]) gegen eine von mir gemachte Aussage[2]) erhoben hat, den Einwand, es sei nicht richtig, daß Jordan abweichend von der Darstellung der Energieverluste bei Wechselstrommagnetisierung, abzüglich derjenigen durch Wirbelströme, in der Form $H \cdot f$ (H = Hysteresisverlust bei quasistatischem Durchlaufen eines Zyklus, f = Frequenz) einen Zusatzverlust gefunden habe. Formal ist dieser Einwand berechtigt; aus den Jordanschen Messungen kann man nur dann schließen, daß es sich um eine Abweichung der Verluste vom Werte $H \cdot f$ handelt, wenn man die Jordansche Deutung als Nachwirkung bereits angenommen hat und zugrunde legt. Eine sachliche Bedeutung hätte der Einwand jedoch nur, wenn die Jordansche Deutung nicht richtig wäre, während sie im Gegenteil, wie gezeigt, große Wahrscheinlichkeit für sich hat. Ist sie richtig, so lassen sich die von Jordan gemessenen Verluste zwar in der Form $H' \cdot f$ mit von f unabhängigem H' darstellen, aber diese Darstellung bleibt nicht bis zur Frequenz Null gültig, und es ist $H' \neq H$.

Übrigens ist es demnach natürlich nicht möglich, daß Jordan selbst, wie es Wittke ausdrückt, seine Verlustwinkel auf $\omega = 0$ extrapoliert hat.

---

[1]) H. Wittke, l. c. — [2]) E.-A. Neumann, ZS. f. Phys. **83**, 619, 1933.

Daß auf den Bildern 7a und c in J I die geraden Linien, die den Verlustwinkel über der Frequenz darstellen, bis zur Nullachse durchgezogen sind, hat nur den Sinn einer rein geometrischen Konstruktion, um die einzelnen für das untersuchte Frequenzintervall gültigen Verlustwinkelanteile als Abschnitte auf der Ordinatenachse zu erhalten, nicht den einer Extrapolation, d. i. einer Aussage über den mutmaßlichen wahren Kurvenverlauf außerhalb des Meßintervalles. Mit diesem wahren Verlauf unterhalb der Frequenz ω_1 hat Jordan sich an der fraglichen Stelle nicht auseinandergesetzt, da seinerzeit nicht das geeignete Beobachtungsmaterial vorlag, während er z. B. dem Verlauf des Verlustwinkels über der Feldamplitude unterhalb $\alpha\,(\zeta i)_1$ diskutiert hat. Es ist also festzuhalten, daß die Gültigkeit des Wertes e_n $(= \text{const} \cdot \lambda)$, obwohl er auf der Achse $\omega = 0$ aufgetragen wird, von Jordan nur für das Intervall $\omega_1 \leqq \omega \leqq 2\omega_1$ behauptet wird. Mit dem Umstand, daß er nach Wittkes Messungen noch für ganz wesentlich kleinere Frequenzen gilt[1]), so daß die wahren Kurven auf den Bildern 7a und c in J I tatsächlich bei dem benutzten Maßstab nicht anders aussehen würden, als die gezeichneten, haben wir uns bereits oben auseinandergesetzt.

[1]) In der Tat derselbe Wert; daß etwa die Werte von λ für die einzelnen Meßintervalle, innerhalb deren λ konstant gefunden wurde (Jordan: $5000 \leqq \omega \leqq 10000$; Wittke: $2\pi \cdot 12{,}5 \leqq \omega \leqq 2\pi \cdot 66^2/_3$) meßbar verschieden ausfallen würden, ist nicht zu erwarten, da dazu der Abstand zwischen den beiden Intervallen, verglichen mit ihrer Länge, nicht groß genug ist.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium
des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.)

Über den Flüssigkeitsdurchschlag von negativen bis zu hohen positiven Drucken.

Von **W. Ferrant** in München.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1934.)

Die Spannungsquelle, das Hochspannungselektrometer. Vorbereitung der zu den Durchschlagsmessungen benutzten flüssigen Dielektrika. Die orthobare Durchschlagsspannung. Über die Druckabhängigkeit der Durchschlagsspannung im Gebiet positiver und negativer Drucke. Die Stromspannungscharakteristik und die Glimmerscheinungen im Hexan.

I. Einleitung.

Die Abhängigkeit der Durchschlagsspannung vom Druck ist im Gebiet niedriger positiver Drucke, vom Dampfdruck bis ungefähr 1 Atm., bereits eingehend untersucht; es sind hier auch weitgehend gereinigte Flüssigkeiten verwendet worden. Bis rund 100 Atm. liegen ebenfalls Messungen vor, doch handelt es sich hier um Flüssigkeiten geringerer Reinheit. Auf die geringe Reinheit dieser Proben weist die niedrige Durchschlagsfestigkeit hin. Die Durchschlagsfestigkeit flüssiger Isolatoren zeigt bekanntlich die besondere Eigentümlichkeit sehr stark von der Reinheit abzuhängen (Wassergehalt, Fasern, neuerdings auch Gasgehalt), deshalb war der Reinigung der Flüssigkeiten besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Die Druckabhängigkeit der Durchschlagsspannung wurde im Verlauf dieser Arbeit bis zu rund 70 at durchgemessen, außerdem sind die Messungen auch auf das Gebiet negativer Drucke ausgedehnt, so daß ein weites Druckgebiet durchgemessen ist. Die Feststellung, daß die Durchschlagsspannung einer Flüssigkeit, die sich nur unter ihrem eigenen Dampfdruck befand, in einem kleineren Temperaturintervall unabhängig von der Temperatur ist, war die Veranlassung, die Temperaturabhängigkeit der Durchschlagsspannung unter erwähnter Bedingung bis zum kritischen Punkt zu bestimmen.

II. Die Spannungsquelle, das Hochspannungselektrometer und die Schutzvorrichtung.

Als Spannungsquelle diente ein Hochspannungsgleichrichter mit Glühventil. Es waren Spannungen bis 80 kV zu erhalten, dabei konnte man 1 mA entnehmen, ohne daß die Welligkeit der Spannung 1 % erreichte.

Für die Proben sind Pikrinsäure-, Benzol-, Alkoholwiderstände, wie sie von A. Gemant[1]) angegeben sind, benutzt. Der Vorschaltwiderstand ist, um unnötige Korrosion der Elektroden zu vermeiden, während der Versuche immer derart eingestellt worden, daß nur ein Funke durch die Probe ging und genügend Zeit zur Verfügung stand, noch vor dem nächsten Funken abzuschalten. Bei hohen Spannungen und höheren Temperaturen ergaben sich Schwierigkeiten, da die Widerstände wegen des größeren Stromes durch die Probe verkleinert werden mußten. Die Funkenfolge war dann so schnell, daß nicht mehr rechtzeitig abgeschaltet werden konnte. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten wurde eine *Schutzvorrichtung* benutzt, indem die beim Durchschlag der Probe auftretende Hochfrequenz auf einen Fritter einwirkt, der ein Relais betätigt, das den Strom für einen hochspannungsseitigen Kurzschließer auslöst.

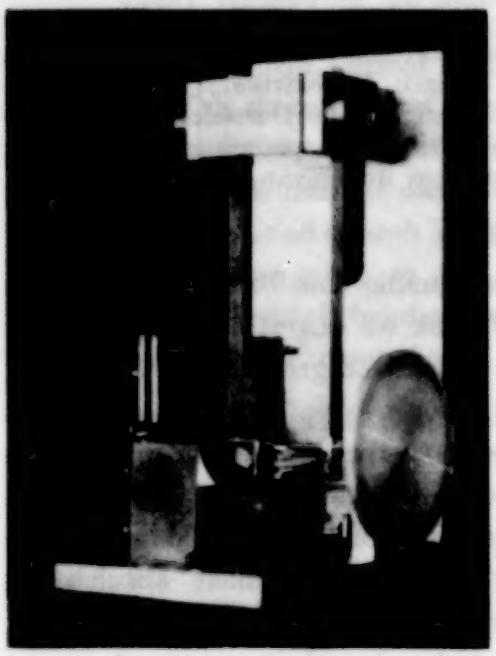


Fig. 1.
System des Hochspannungselektrometers.

Seit dem Bau des hier benutzten *Hochspannungselektrometers* sind sehr viele Konstruktionen derartiger Instrumente bekannt geworden, deshalb sei das im Verlauf dieser Arbeit benutzte Instrument nur kurz beschrieben. Auf den äußeren Aufbau: Schutzring, Verstellbarkeit der Gegenplatte usw. wird nicht eingegangen, da diese Teile der verschiedenen Hochspannungselektrometer bei allen Instrumenten ähnlich aussehen. Fig. 1 zeigt das System, das aus dem Schutzring herausgenommen ist.

Im Gegensatz zu dem Instrument von H. Abraham und P. Villard[2]) ist das von uns benutzte Instrument mit starken Blattfedern ausgerüstet, die so lang gewählt sind, daß die vom Gewicht des abgelenkten Systems herrührenden Gewichtskräfte gegenüber den elastischen rücktreibenden Kräften vernachlässigt werden können. Es ist die mechanische Stabilität des Systems bei Verwendung relativ starker Federn groß, außerdem ergibt

[1]) A. Gemant, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **7** [1], 134, 1928. — [2]) H. Abraham u. P. Villard, Journ. de phys. (5) **1**, 525, 1914.

sich bei Verwendung elastischer Kräfte als rücktreibende Kraft eine Gerade als Eichkurve (auf logarithmischem Papier).

Die Bewegung des Systems ist durch eine Doppelschneide, die einerseits in einer Pfanne ruht, die am beweglichen System befestigt ist, andererseits in einer feststehenden Pfanne aufliegt, in eine Drehbewegung umgewandelt. Die Doppelschneide trägt einen leichten Spiegel, der die Drehbewegung zu messen gestattet. Aus der Eichkurve geht hervor, daß schon bei 10 kV der mittlere Fehler kleiner als 2% wird, während noch ein Meßbereich bis zu 40 kV zur Verfügung steht.

III. Destillation, Trocknung der Dielektrika, Reinigung der Gefäße.

Die Anforderungen, denen die Destillationsanordnung zu genügen hatte, waren die folgenden:

1. Das Destillat sollte möglichst wasserfrei sein.
2. Staub und Fasern sollten beseitigt werden[1]).
3. Gelöster Sauerstoff soll im Destillat möglichst nicht vorhanden sein.
4. Eine möglichst gute Entgasung soll mit Hilfe der Apparatur durchführbar sein.

Trocknung der Destillationsanordnung. Die normale Trocknung von Glasgefäßen (Ausheizen und Evakuieren) war wegen der Schliffe nicht möglich, weshalb Trocknung bei Überdruck notwendig war, dabei durchströmte trockener und staubfreier Stickstoff die erhitzte Apparatur. Die Trocknung durch mit Phosphorpentoxyd getrocknete Luft ist wohl sehr wirksam, doch enthält diese Luft Phosphorpentoxydstaub, während von flüssigem Stickstoff abgedampfter Stickstoff[2]) den Ansprüchen genügt, die in diesem Falle zu stellen sind. Die Destillationsgefäße (Fig. 2) sind mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure gereinigt. Zur Entfernung der Säurereste wurde längere Zeit Wasser vom Kolben G 1 in die übrigen Gefäße destilliert. Die Trocknung erfolgte dann durch Einleiten trockenen Stickstoffs und gleichzeitiges Ausheizen der Destillationsgefäße unter Überdruck.

Die Entwicklung des trockenen Stickstoffs erfolgte (Fig. 2) in dem Dewarschen Gefäß D innerhalb des Rohres O, das in einer glockenförmigen Erweiterung endigt. Der innerhalb des Dewarschen Gefäßes verdampfende Stickstoff strömt durch einen Strömungswiderstand S ins Freie. Die Größe des Strömungswiderstandes kann dadurch in weiten Grenzen verändert werden, daß ein Draht in die durchströmte Kapillare eingeschoben wird.

[1]) R. Friese, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **1** [2], 41, 1920; J. Sorge, Arch. f. Elektrot. **13**, 189, 1924. — [2]) P. Lenard u. A. Becker, Handb. d. Experimentalphysik **23** (2), 1426.

Der Gasdruck innerhalb des Dewarschen Gefäßes stellt sich nun so ein, daß die verdampfende Gasmenge bei entsprechendem Druck gegen den Strömungswiderstand eben ausfließt. Unter dem Einfluß dieses Gasdrucks steigt der flüssige Stickstoff in O auf, so daß in dem durch die Umgebung erwärmten Rohr O flüssiger Stickstoff verdampft. Die Intensität des Stickstoffstromes in der Leitung O usw. läßt sich durch Einregulieren des Strömungswiderstandes S beliebig einstellen. Ist die Destillationsanordnung trocken, wird in den Kolben G_1 Hexan eingefüllt. Das Hexan wird durch

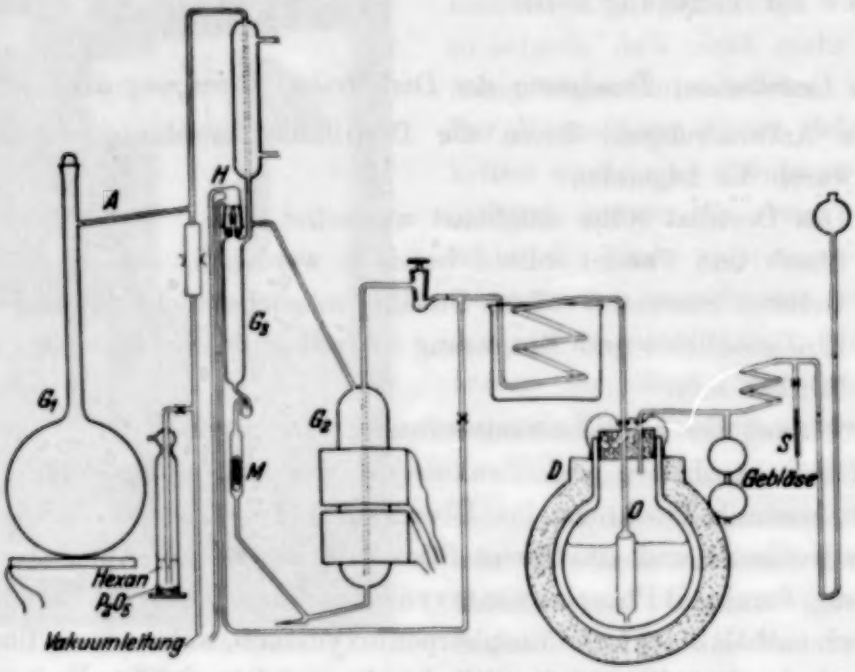


Fig. 2. Destillationsanordnung: rechts: Stickstoffentwicklung.

ein Schott-Filter einfiltriert, das fast bis zum Rand mit festgepreßtem Phosphorpentoxyd gefüllt ist. Während des Filtrierens strömt der trockene Stickstoff in kräftigem Strom zwischen Filter und Kolben ins Freie, so daß das Filtrat mit der feuchten Luft nicht mehr in Berührung kommt[1]). Das Hexan wird zweimal von G_1 nach G_2 und G_3 destilliert, um diese Gefäße zu entstauben[2]). Hierauf wird das Hexan partiell entgast (und zwar durch Kochen mit trockenem Stickstoff, also unter vermindertem Partialdruck des Sauerstoffes und Wasserdampfes). Den eventuell noch vorhandenen Wasserdampf kann man nach der Trocknung mit Phosphorpentoxyd als

[1]) J. Sorge fand, daß die Festigkeit seiner trockenen Flüssigkeiten durch Filtrieren in Zimmerluft abnahm (Feuchtigkeitsaufnahme); l. c. — [2]) Während der weiteren Operationen ist, um kondensierten Hexandampf zu ersetzen oder die Flüssigkeit zu bewegen, staubfreier Stickstoff verwendet worden.

Gas gelöst annehmen. Es ist also mit dem Entgasen, falls es sich um eine nur geringe Wasserdampfmenge handelt, immer ein Entfeuchten verbunden. Sehr günstig ist das partielle Entgasen durch Kochen mit trockenem Stickstoff in bezug auf Wasserdampf, da der Partialdruck des Wasserdampfes im abgedampften Stickstoff ungefähr 10^{-17} mm Hg beträgt. Nach dem partiellen Entgasen wird auch der Stickstoff abgepumpt. Die Verbindung zum Kolben G_1 ist hierbei an der Stelle A abgeschmolzen. Da der innere Schliff bei H nicht gefettet sein darf (das aufgelöste Fett könnte in das Gefäß G_3 gelangen, dem die Probe entnommen wird), dringt etwas Luft ein. Damit das Hexan nicht feucht wird, ist der Schliff mit einem glockenförmigen Gefäß umgeben, durch das ein kräftiger Strom trockenen Stickstoffs durchgeleitet wird. Ist die Entgasung beendet, wird der magnetisch zu betätigende Hahn M geschlossen und eine Flüssigkeitsprobe nach G_3 destilliert. Jetzt wird Stickstoff eingelassen, bis der Druck in der Apparatur etwas größer ist als der Außendruck, die Haube H abgenommen und die Sonde des zu füllenden Apparates[1]) am Grund des Gefäßes G_3 abgebrochen, das Hexan strömt ein und füllt den Apparat vollständig aus.

Die Reinigung der Versuchsgefäße erfolgte ähnlich wie die Reinigung der Destillationsgefäße, auch hier kam zum Entstauben der Apparate staubfreies Hexan zur Verwendung, während des Ausheizens wurde mit trockenem Stickstoff gespült, so daß in bezug auf Wasserdampf Hochvakuum herrschte. Evakuiert und abgeschmolzen wurde bei einem Stickstoffdruck von 0,3 mm Hg. Die Apparate waren durchweg mit leicht abbrechbaren Rohrsonden versehen, die einfaches Füllen mit Hexan oder Öl ermöglichten. Das Destillat zeigt im Tyndall-Kegel keine Staubteilchen.

IV. Die orthobare Durchbruchsspannung in Hexan.

Da sich für die Durchbruchsspannung in Benzol, das sich nur unter seinem eigenen Dampfdruck befand, bei 22,1 und 67,0° C der gleiche Wert ergab[2]), war es naheliegend, die Versuche bis zu höheren Temperaturen durchzuführen, wenn möglich, bis zur kritischen Temperatur. Im folgenden sei dieser Zustand, indem sich das Hexan während der Versuche befand, als orthobar bezeichnet[3]), es lastet dabei auf der Flüssigkeit nur der Druck des eigenen Dampfes.

---

[1]) Über die Versuchsgefäße weiter unten. — [2]) W. Ferrant, ZS. f. techn. Phys. **11**, 158, 1930. — [3]) Der Begriff orthobar ist von W. Ramsay und S. Young eingeführt. Phil. Trans **177**, 135, 1886; Lehrb. d. physik. Chemie von K. Jellinek, S. 405.

Als Dielektrikum wurde Hexan benutzt. Über die Reinigung des Hexans und des Versuchsgefäßes ist schon berichtet worden. Benutzt wurden Elektroden aus V 2 A-Stahl „normaler Form", die Abmessungen sind Fig. 3 zu entnehmen. Das Elektrodengefäß V_H war aus dickwandigem Glas angefertigt, angeschmolzen ist ein Vorratsgefäß V. Das Füllungsverhältnis V_H/V zwischen Flüssigkeit und Dampf muß bekanntlich so gewählt werden, daß bei Annäherung an die kritische Temperatur weder

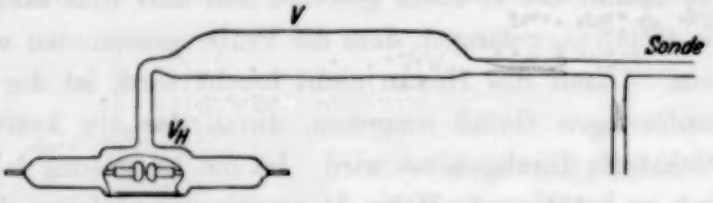


Fig. 3. Elektrodenmaterial: V 2 A-Stahl. Form: „normale Form". Krümmungsradius der Kugelkalotten $r = 5$ mm. Elektrodendurchmesser 5,5 mm.

die Gasphase noch die flüssige Phase verschwindet. Von den drei verschiedenen Apparaten, die zu den Versuchen verwendet wurden, sei nur der letzte näher beschrieben.

Wichtig für die Messungen ist der Gang der Durchschlagsspannung mit der Ordnung[1]) der Durchschläge. Aus Fig. 4 kann man sofort erkennen, wie erst für Messungen hoher Ordnung der Gang soweit abgeklungen ist, daß die eigentlichen Messungen vorgenommen werden können. Außerdem zeigt Fig. 4 den *allgemeinen Fall* für den Verlauf des immer auftretenden Ganges der Meßpunkte, der je nach Umfang der Messungen und der Geschwindigkeit mit der der Gang durchlauten wird, auch die beiden besonderen Fälle enthält, daß mit der Ordnung nur steigende oder fallende Durchschlagsspannungen beobachtet werden[2]). Der Gang hat seine Ursache in Veränderungen der Elektrodenoberfläche[2]), denn eine Neufüllung des Apparates nach etwa 150 Durchschlägen mit entgastem Hexan brachte im Verlauf des Ganges keine nennenswerte Veränderung hervor (s. Fig. 4). Als Maximalwert wird bei Durchlaufen des Ganges eine Feldstärke $\frac{U}{d} = 750\,\mathrm{kV/cm}$[3]) erreicht. Bei der Messung der orthobaren Durch-

[1]) H. Edler u. C. A. Knorr bezeichnen die Zahl der Durchschläge kurz mit „Ordnung". 2. Forschungsheft d. Studienges. f. Höchstspannungsanlagen e. V., S. 3. — [2]) Daß der Gang auch durch Formieren (Anlegen von Spannung ohne Funkenentladung) hervorgebracht werden kann, zeigten Versuche bei negativen Drucken, siehe weiter unten. — [3]) Im Verlauf der Arbeit ist, lediglich zu Vergleichszwecken, öfter auch die Durchschlagsfeldstärke angegeben, sie ist so berechnet, als ob zwischen den Elektroden ein homogenes Feld bestünde.

schlagsspannung nach Abklingen des Ganges wurden geringere Festigkeiten erreicht.

Auffallend ist das *Auftreten von Blasen*[1]) in der Nähe der Durchschlagsspannung bei hoher Temperatur. Heftige Blasenbildung in einem ungeeigneten Versuchsgefäß kann zur Freilegung der Elektroden führen, deshalb

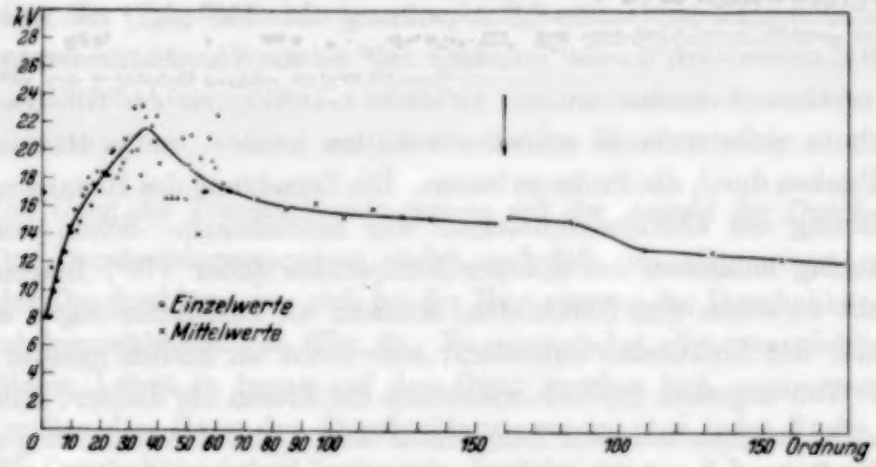


Fig. 4. Durchschlagsspannung und Ordnung, Neufüllung mit einem Pfeil bezeichnet.

war während der Versuche dafür gesorgt, daß das Hexan die Funkenstrecke reichlich bedeckte. Die Durchschläge fanden also nicht oberhalb der Flüssigkeit im Dampfraum statt. Auf diese Fehlerquelle weisen L. Inge und A. Walther[2]) in anderem Zusammenhange hin. Eine weitere Fehlerquelle,

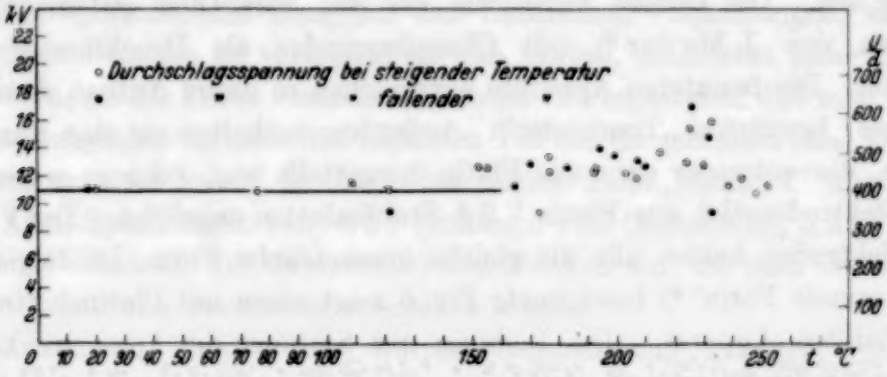


Fig. 5. Die orthobare Durchschlagsspannung in Hexan. Elektroden: „normale Form". Schlagweite 0,275 mm.

Veränderung der Schlagweite durch Wärmedehnung und Dehnung unter dem beträchtlichen Dampfdruck kommt gegenüber der großen Unsicherheit, mit der Durchschlagsmessungen behaftet sind, nicht in Betracht.

---

[1]) H. Edler u. C. A. Knorr hatten Blasenbildung bei *niederem Druck* und Zimmertemperatur bereits beobachtet. — [2]) L. Inge u. A. Walther, Arch. f. Elektrot. **23**, 279, 1930.

Zur Messung der orthobaren Durchschlagsspannung war der Apparat (Fig. 3) mit Hexan gefüllt, die Elektroden aus V 2 A-Stahl hatten einen Abstand von 0,275 mm. Fig. 5 zeigt[1]) den Verlauf der orthobaren Durchschlagsspannung in Abhängigkeit von der Temperatur. Man sieht, daß die orthobare Durchschlagsspannung bis 160° konstant ist, während man das geringe Ansteigen der Durchschlagsspannung über 160° nicht mit Sicherheit als real ansehen darf, da von ungefähr 180° an die Vorschaltwiderstände so stark verkleinert werden mußten (erhöhte Leitfähigkeit des Ölbades), daß der Schutz nicht mehr so schnell abschalten konnte, um je Messung nur einen Funken durch die Probe zu lassen. Die Zersetzung des Hexans und die Zerstäubung des Elektrodenmaterials war beträchtlich. Schon vor dem Durchschlag entstehen bei höherer Temperatur (über 170°) Blasen, die, oft nicht zwischen den Elektroden, sondern an Drehriefen sogar an der Rückseite der Elektroden entstehen; also nicht an Stellen größter Feldstärke. Von ungefähr 225° ab erscheinen die Blasen als dichter, milchiger Nebel. Bei langsam fallender Temperatur zeigt sich bei Annäherung an die kritische Temperatur kritische Opaleszenz 233,2° C.

V. Apparatur zur Erzeugung negativer und positiver Drucke.

Die Erzeugung des negativen und des Überdruckes wurde im abgeschmolzenen Gefäß[2]) durch Abkühlen oder Erwärmen des flüssigen Inhaltes vorgenommen. Dabei füllte die Flüssigkeit den Apparat stets *vollständig* aus. Die Gefäße waren wie bei den Versuchen mit negativen Drucken von J. Mayer[3]) mit Glasrohrspiralen als Druckmesser ausgestattet. Die benutzten Apparate entsprechen in ihrem Aufbau dem von J. Mayer benutzten „Tonometer". Außerdem enthalten sie eine Funkenstrecke, die entweder ganz aus Platin hergestellt war, oder es waren an dem Elektrodenstiel aus Platin V 2 A-Stahlkalotten angelötet. Die V 2 A-Stahlelektroden hatten alle die gleiche geometrische Form, im folgenden mit „normale Form"[4]) bezeichnet; Fig. 6 zeigt einen mit Platinelektroden ausgerüsteten Apparat. Die Eichung der Spiralen die keine merkliche Hysterese hatten, erfolgte mit einem Bourdonschen Manometer (Präzisionsausführung).

[1]) Die eingetragenen Werte sind das Mittel von je vier Messungen. Die Meßwerte bei zunehmender und abnehmender Temperatur sind verschieden gekennzeichnet. — [2]) Eine Veränderung der Probe durch Luftfeuchtigkeit kann also nicht eintreten. — [3]) J. Mayer, Abhandlungen der Deutschen Bunsengesellschaft, Nr. 6, „Zur Kenntnis des negativen Druckes in Flüssigkeiten". Siehe auch W. Ferrant, ZS. f. techn. Phys. **11**, 158, 1930. — [4]) Die Abmessungen können Fig. 3 entnommen werden. Das Vorratsgefäß muß man sich zu den Versuchen bei negativen Drucken durch ein Glasspiralmanometer ersetzt denken.

Starke Nullpunktverschiebungen treten auf, falls innerhalb der zur Spirale gebogenen Rohrwand ein Temperaturgradient auftritt; diese sind durch langsames Heizen und Kühlen leicht zu vermeiden. Daß die *Empfindlichkeit des Glasrohrspiralmanometers bei verschiedenen Temperaturen* kaum differiert, ist experimentell festgestellt (Temperaturdifferenz: 22° C, Änderung der Empfindlichkeit unter $^1/_2$ %). Um langsame Temperaturänderungen an den Apparaten für negative Drucke hervorzubringen, war ein Thermostat notwendig. Besondere Aufmerksamkeit erforderte der erschütterungsfreie Aufbau der Tonometer im Thermostaten.

VI. Der Gang der Durchschlagsspannung mit der Anzahl der Durchschläge.

Die Durchschlagsspannung steigt und fällt im allgemeinen mit der Zahl der Durchschläge, was sich bei der Bestimmung der Druckabhängigkeit störend bemerkbar macht (Fig. 4). Es sei zunächst alles, was sich im Verlauf dieser Arbeit in bezug auf den Gang ergeben hat, zusammengefaßt. Man mußte den Gang der Durchschlagsspannung bei jeder Probe, bevor man die Druckabhängigkeit bestimmte, berücksichtigen, d. h. er ist möglichst beseitigt worden, was auf zwei Arten geschehen kann: Entweder sind bei positivem Druck so viele Durchschläge gemacht, bis Konstanz der Durchschlagsspannung erreicht war, oder es ist bei *negativem* Druck Spannung angelegt, die dann bei der „kritischen Spannung“[1]) zur Blasenbildung führte, und dies auch so oft wiederholt, bis der Gang ebentalls abgeklungen war.

Die Methode, den Gang an den „kritischen“ Spannungen, also bei negativen Drucken zu verfolgen, ist von Vorteil, da hierbei keine Funken auftreten, die die Probe verändern könnten. Es ergab sich, daß man sowohl den ansteigenden als auch den fallenden Teil des Ganges auch ohne Funkenbildung erhalten kann. In einem besonderen Falle „Hexan I“ wurden bei — 5 Atm. Spannungen von: 4 kV (Anfang), 18,5 (Maximum), 3,2 kV (Endzustand) erhalten. Im Maximum traten Funken auf. die man bei anderen Versuchen durch Formieren vermeiden konnte.

Ansteigen, Abfallen der Durchschlagsspannung mit der Ordnung[2]) bei positiven Drucken ist schon öfter beobachtet worden. J. Sorge[3]) und H. Edler und C. A. Knorr[2]) führen ihn auf Wassergehalt und Zunahme des Gasgehaltes (fallender Teil des Ganges) zurück, doch scheint

---

[1]) Bei genügend großen negativen Drucken tritt an Stelle des Funkens nur *eine Blase* bei Erreichen der „kritischen Spannung“ aus den Elektroden der Funkenstrecke. Das Geräusch ist dem eines Funkens ähnlich. — [2]) H. Edler u. C. A. Knorr, 2. Forschungsheft d. Studienges. f. Höchstspannungsanlagen e. V., S. 3. H. Edler und C. A. Knorr bezeichnen die Zahl der Durchschläge kurz mit „Ordnung“. — [3]) J. Sorge, Arch. f. Elektrot. **13**, 189, 1924.

neben dem Wassergehalt auch eine andere Ursache zu bestehen, da die Trocknung bei vorliegenden Versuchen eine sehr ausgiebige war. Daß für den fallenden Teil des Ganges nicht der zunehmende Gasgehalt[1]) verantwortlich gemacht werden kann, ist aus der Tatsache zu folgern, daß der Gang auch ohne Funken, also ohne Gasbildung, zu erhalten ist.

Wohl ist im Gebiet negativer Drucke ein Gang der „kritischen Spannungen" mit der Ordnung festzustellen, doch ist es oft nicht möglich, den Gang *nur in kritischen* Spannungen zu erhalten, da die Maximalwerte der Spannung bei Durchlaufen des Ganges auch in diesem Gebiet unter Umständen zur Funkenbildung ausreichen, hier kann man sich durch *Formieren* helfen. Man kann den Gang durch längeres Anlegen einer Spannung unterhalb der Funkenspannung bei Dampfdruck (Formieren) hervorbringen, es zeigte sich also, daß der Gang auch ohne Funkenbildung sowohl im aufsteigenden wie auch im absteigenden Ast durchlaufen werden konnte. Da, wie aus später noch folgenden Versuchen hervorgeht[2]), die Blasenbildung be entsprechender Spannung im Gebiet negativer Drucke *an der Oberfläche der Elektroden stattfindet*, ergibt sich mit dem Vorangehenden folgendes:

Der Gang der Durchschlagspannung und der kritischen Spannung rührt von einer Veränderung der Elektrodenoberfläche[3]) *her, die ihrerseits ihre Ursache in der Formierung hat.* Zur Messung der Durchschlagsspannung bei negativem oder bei Überdruck ist der Gang entweder durch Funken bei Dampfdruck oder durch Anlegen von Spannung bei genügend großen negativen Drucken und Beobachtung der kritischen Spannungen beseitigt worden. Eine vollkommene Beseitigung des Ganges war nicht möglich, doch konnte der Einfluß des Ganges soweit herabgemindert werden, daß die Messungen durch den Gang nur in geringem Grade beeinflußt sind. Eine geringe Erholung der Proben ist, falls sie längere Zeit unbenutzt stehen, zu berücksichtigen.

VII. Die Druckabhängigkeit der Durchschlagsspannung.

(Insbesondere zwischen Dampfdruck und 2 bzw. 4 at.)

Der Kürze[4]) halber ist die Druckabhängigkeit der Durchschlagsspannung mit „U-p-Kurve" bezeichnet, wobei U die Ordinate in kV bedeutet und p den Druck in at der immer auf den Dampfdruck der

---

[1]) Die in einem Funken entladene Energie wurde möglichst klein gehalten. — [2]) Die Blasen entstehen an der Elektrodenoberfläche, was besonders gut bei höheren negativen Drucken festgestellt werden kann. Siehe Abschnitt X. — [3]) Siehe auch Abschnitt IV. Dort konnte gezeigt werden, daß Neufüllung auf den Gang keinen wesentlichen Einfluß ausübt, Fig. 4, was zur gleichen Folgerung berechtigt. — [4]) Es ist nur ein kleiner Teil aller Messungen wiedergegeben.

Flüssigkeit bezogen ist (bei Dampfdruck $p = 0$), der dann herrscht, wenn die Flüssigkeit den Apparat eben ausfüllt. [Die zugehörige Temperatur nennt J. Mayer[1]) die Ausfülltemperatur.] Zur Messung der U-p-Kurve wurde der Druck konstant gehalten und die Spannung um rund 500 V/sec gesteigert, langsamer bei geringen Spannungen etwa im Gebiet negativer Drucke. Man konnte die Geschwindigkeit der Spannungssteigerung stets so einrichten, daß die Instrumente bequem ablesbar waren. Ein Einfluß der Steigerungsgeschwindigkeit ist bei Veränderung derselben um das Fünffache nicht aufgetreten. Hier folgen die Daten der zu den einzelnen Versuchen benutzten Tonometer. Fig. 6 zeigt einen mit Platinelektroden ausgerüsteten Apparat, andere waren mit V 2 A-Stahl ausgerüstet[2]). Im folgenden die Daten der benutzten Apparate:

Bezeichnung	Schlagweite mm	Elektrodenmaterial	Füllung	Ausfülltemperatur °C
Hexan I	0,365	Platin	Hexan	29
Hexan I 80,1 . . .	0,365	„	„	80,1
Hexan II	0,285	„	„	27,6
Hexan III	0,335	V 2 A-Stahl	„	34
Öl IV	0,280	V 2 A-Stahl	Öl	24,3

Ein weites Druckgebiet umfaßt die in Fig. 7 mitgeteilte U-p-Kurve, an der das charakteristische dieser Abhängigkeit zu übersehen ist; die Eigenschaften dieser U-p-Kurve sind immer die gleichen, wie an einer größeren Zahl von Messungen festgestellt werden konnte. Dabei ist aber festzuhalten, daß ein derartiges Aussehen ausschließlich U-p-Abhängigkeiten hoher Ordnung aufweisen oder solche, bei denen der Gang auf andere Weise beseitigt ist. Frische Proben und Proben, die anders beansprucht werden als durch normal gesteigerte Spannung, zeigen andere Eigenheiten, so hat eine Vertauschung der variierten Größe einen besonderen Einfluß auf die Streuung und die Druckabhängigkeit der Durchschlagsspannung (s. Abschnitt X).

Zu den im folgenden mitgeteilten Resultaten sind stets Messungen höherer Ordnung herangezogen. Der Fig. 7 (Hexan I, 80,1) kann man ohne weiteres entnehmen, daß man die U-p-Kurve in drei verschiedene Gebiete unterteilen kann, denen jeweils physikalisch verschiedene Vorgänge in der Probe zugrunde liegen.

[1]) J. Mayer, l. c. — [2]) V 2 A-Stahl ist als Elektrodenmaterial von H. Edler und C. A. Knorr eingeführt, derartige Elektroden ergeben hohe Durchschlagsspannung. 2. Forschungsheft der Studienges. f. Höchstspannungsanlagen e. V., S. 3. Die „normale Form" der Elektroden siehe Fig. 3.

Der Numerierung der einzelnen Gebiete ist eine Analogie zur Stromspannungskurve zugrunde gelegt[1]). Die U-p-Kurve beginnt bei hohen negativen Drucken, wobei der Druckkoeffizient der Durchschlagsspannung klein ist: II. Gebiet. Das III. Gebiet beginnt bei kleinen negativen Drucken mit großem Druckkoeffizienten und erstreckt sich bis zu einem Überdruck von 2 Atm. (bei manchen Proben auch bis 4 Atm.). Über diesen Druckbereich hinaus folgt das IV. Gebiet (Fig. 12). Die U-p-Kurve weist zwischen Dampfdruck und hohen negativen Drucken eine Lücke auf. Sie tritt bei allen Messungen höherer Ordnung[2]) oder nach entsprechender Formierung auf, man ist nicht in der Lage, durch sorgfältiges Durchmessen der U-p-Kurve bei kleinen negativen Drucken diese Lücke auszufüllen, da die erhaltenen Messungen zu keiner Entscheidung darüber führen, ob die U-p-Kurve stetig durch den Dampfdruck geht oder nicht; diese Frage konnte erst beantwortet werden, nachdem eine genauere Vorstellung vom Zustandekommen der U-p-Kurve experimentell gewonnen war (Abschnitt X. Dort ergibt sich, daß die U-p-Kurve im III. Gebiet stetig durch den Dampfdruck geht.)

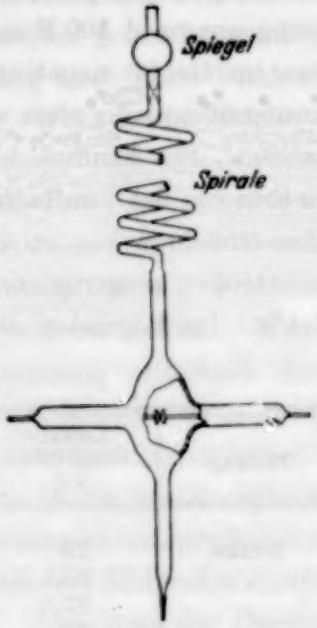


Fig. 6.
Tonometer mit Platinelektroden ausgerüstet. Krümmungsradius der Kugelkalotten 5 mm, Durchmesser 3,9 und 4,3 mm. Ähnliche Tonometer sind mit V 2 A-Elektroden „normale Form" ausgerüstet.

Im II. Gebiet geht die *Feldstärkenabhängigkeit der Durchschlagsspannung bei großen negativen Drucken in eine Spannungsabhängigkeit über*. Der Übergang vollzieht sich innerhalb eines kleinen Spannungsbereiches, und zwar so, daß bei hohen negativen Drucken bei einer bestimmten *Spannung* E (Fig. 7, etwa 2 kV) Blasen am Elektroden*stiel* oder an der Einschmelzung oder zwischen den Elektroden auftreten, woraus folgt, daß die Feldstärke, die zwischen den Elektroden am größten ist, keinen Einfluß mehr hat, sondern nur die *Spannung* zwischen den Elektroden maßgebend ist. In Fig. 7 ist nur jener Teil des II. Gebietes eingetragen[3]), der für jede Messung

[1]) Siehe Abschnitt XI. — [2]) Gemeint ist hier die mittlere Ordnung der ganzen zur Bestimmung der Druckabhängigkeit nötigen Meßreihe; es sind also der eigentlichen Messung schon andere vorangegangen. — [3]) Messungen im Übergangsgebiet stehen in großer Zahl zur Verfügung. Maßgebend für jenen Druck, bei dem der Feldstärkeneinfluß in den Spannungseinfluß übergeht, ist der Elektrodenzustand (Ordnung, Formierung).

Feldeinfluß aufweist, während bei negativen Drucken über -6 at die Spannung E maßgebend wird. Bei welchem negativen Druck die *Feldstärken*abhängigkeit in der Abhängigkeit von der kritischen *Spannung*[1]) übergeht, läßt sich nicht genau angeben, da die U-p-Kurve im II. Gebiet sehr flach verläuft und die Streuung recht groß ist, während man die Spannung E aus den gleichen Gründen mit ausreichender Genauigkeit angeben kann.

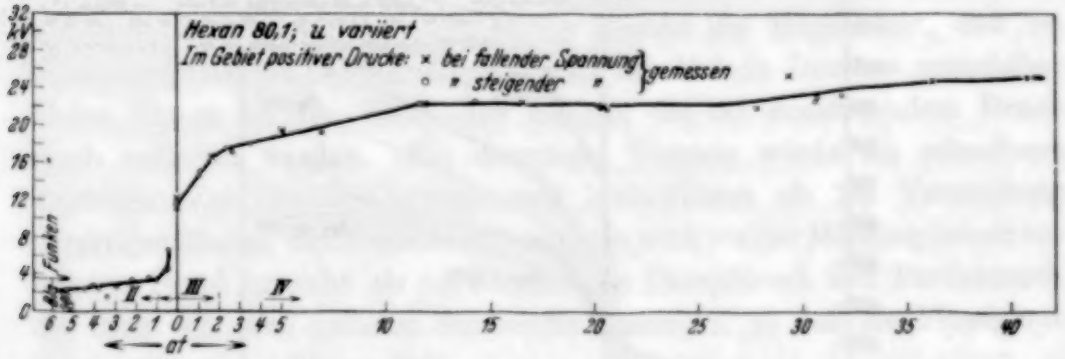


Fig. 7. U-p-Kurve.

Die Durchschlagsspannung bei Dampfdruck setzt sich aus zwei Teilen zusammen: aus der Spannung E, die durch den Zustand der Elektrodenoberfläche bestimmt wird (Gang, Formierung, Neufüllung der Apparate ohne wesentliche Beeinflussung des Ganges) und einem anderen Teil, der den Charakter einer Materialkonstante hat, für den also die Beziehung $u_d = \mathfrak{E}_d \cdot d$ gilt[2]).

Die Frage, ob E temperaturabhängig ist, konnte wegen der großen relativen Streuung nicht eindeutig entschieden werden. Einstweilen soll E als temperaturunabhängig[3]) aufgefaßt werden, da sich eine Temperaturabhängigkeit, die über die Meßgenauigkeit, welche in diesem Falle allerdings

[1]) Es wird statt Durchschlagsspannung „kritische Spannung" gesagt, da bei dieser niedrigen Spannung damit auch Feldstärke, in der entstehenden Blase keine Ionisation und kein Funke auftritt. — [2]) Zur additiven Zusammensetzung der beiden Spannungen berechtigen die beiden folgenden Tatsachen: 1. findet sich der Gang sowohl bei negativen wie bei positiven Drucken in gleicher Art, dabei handelt es sich im Gebiet negativer Drucke vorwiegend um den Gang der E-Werte; 2. ist die absolute Streuung, wie Fig. 12 entnommen werden kann, der ganzen U-p-Kurve entlang gleich groß (W. Ferrant, l. c., fand einen Temperatureinfluß im II. Gebiet, bei dieser Messung ist der Gang im Gebiet negativer Drucke nicht berücksichtigt, die Messung bei 67° C im II. Gebiet ist höherer Ordnung als die anderen), sie rührt also im II. Gebiet von der Streuung der E-Werte her. Die absolute Streuung kann also für die ganze U-p-Kurve in Kilovolt angegeben werden. — [3]) Andere Messungen als die in Fig. 7 wiedergegebenen zeigen die Eigenschaft der Streuung entlang der U-p-Kurve deutlicher, insbesondere Messungen niedriger Ordnung, die große Streuung aufweisen (siehe Abschnitt X).

sehr gering ist, nicht ergeben hat. Einige U-p-Kurven höherer Ordnung sind in Fig. 8 zusammengefaßt. Es sind hier sowohl Messungen an Platinelektroden als auch solche an V 2 A-Elektroden (Hexan III) wiedergegeben.

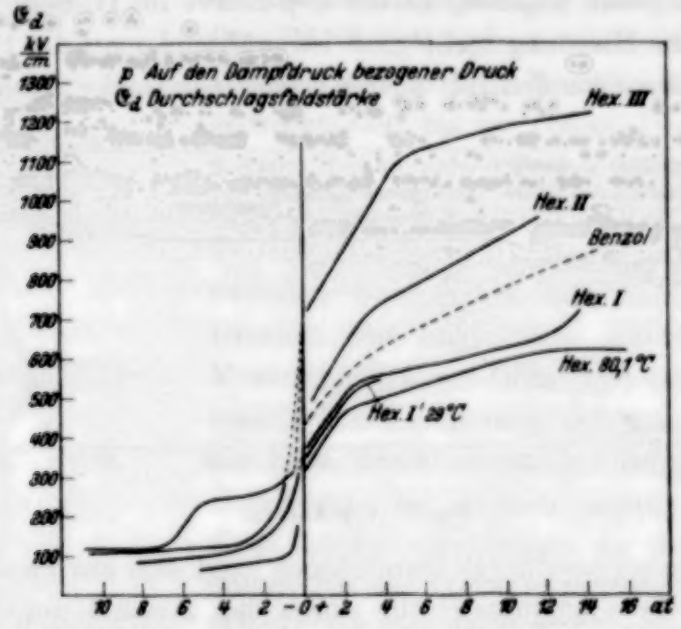


Fig. 8. U-p-Kurven U variiert.

Der lineare Teil der U-p-Kurven vom Dampfdruck bis 2 bzw. 4 at läßt sich durch folgende Gleichungen darstellen:

Zwischen Dampfdruck und 2 bzw. 4 at

Hexan I, 29° C	$\mathfrak{E}_d = 348 + 71{,}7\,p$	kV/cm,
80,1° C	$\mathfrak{E}_d = 315 + 78{,}8\,p$	„ p in at
Hexan II	$\mathfrak{E}_d = 456 + 85\,p$	„
Hexan III	$\mathfrak{E}_d = 711 + 88\,p$	„

(Hexan III von 10 bis 79 at $\mathfrak{E}_d = 1120 + 6{,}9\,p$).

Man sieht, daß die Festigkeiten bei Dampfdruck sehr großen Schwankungen unterworfen sind, trotzdem die Proben möglichst gleichmäßig hergestellt sind, während die Druckkoeffizienten bedeutend geringeren Schwankungen unterworfen sind. Es ist möglich, daß sich eine weitergehende Übereinstimmung der Druckkoeffizienten erzielen läßt, falls man den störenden Einfluß des Ganges noch weiter vermindern kann. Eine weitere Möglichkeit, genauere Messungen zu erhalten, bestünde in der Erhöhung der Durchschlagsspannung durch dickere Schichten von Öl bzw. Hexan, da die Streuung von der ursprünglichen Streuung der E-Werte verursacht ist,

was daraus hervorgeht, daß der ganzen U-p-Kurve entlang die Streuung gleich bleibt, die ja im II. Gebiet in E-Werte übergeht. Größere Schlagweiten waren aber bei den benutzten Tonometern nicht anwendbar.

Vergleicht man den tonometrisch an Hexan gemessenen Druckkoeffizienten mit den Druckkoeffizienten, die früher schon von einigen Autoren[1]) angegeben wurden, so fällt auf, daß der tonometrisch gemessene kleiner ist. Vermutlich ist diese Verschiedenheit der Resultate in der unterschiedlichen Methode zu suchen. Es besteht die Möglichkeit, daß bei Messungen mit Fremdgasüberschichtung bei kleinen Drucken unsichtbar kleine Blasen an den Elektroden hängen, die bei zunehmendem Druck rasch aufgelöst werden. Ein derartiger Vorgang würde ein schnelleres Ansteigen der Durchschlagsspannung herbeiführen als bei Vermeidung derartiger Blasen. Bei Tonometermessungen wird vor der Messung immer ein höherer Druck erreicht als die Summe von Dampfdruck und Partialdruck des eventuell noch gelösten Stickstoffs ausmacht, so daß die Flüssigkeit etwa vorhandene Blasen löst.

Hohe Drucke, IV. Gebiet. Auf die bei hohen Drucken erreichte Durchschlagsfestigkeit hat das Elektrodenmaterial Einfluß. So hatten sich an Platin niedrige, an V 2 A hohe Feldstärken erreichen lassen, dieselbe Erscheinung, wie sie H. Edler und C. A. Knorr[2]) für niedere Drucke feststellten. Bei einem Druck von 30 Atm. ergab sich:

	kV/cm	Elektrodenmaterial	Schlagweite mm
Hexan III	1340	V 2 A	0,335
Hexan I	770	Platin	0,365
Hexan 80,1	660	„	0,365

Sollte es sich bei höheren Drucken um einen rein elektrischen Durchschlagsmechanismus handeln, so wäre der Einfluß des Elektrodenmaterials bemerkenswert, da sich in dieser Hinsicht der Durchschlag in Flüssigkeiten von dem in Gasen bei niedrigen Drucken unterscheiden würde. Für die Tatsache, daß es sich im Gebiet „hoher Drucke" und Gleichspannung auch in Flüssigkeiten um einen rein elektrischen Durchschlagsmechanismus handelt, spricht folgendes: Die Durchschlagsfestigkeiten bei 30 at sind teils fast so hoch, teils höher, als die Stoßfestigkeit, die L. Inge und A. Walther[3]) an Hexan gemessen haben (650 kV/cm), während W. Ro-

[1]) W. Kieser, Arch. f. Elektrot. **20**, 374, 1928; J. Sorge, ebenda **13**, 189, 1924; L. Inge u. A. Walther, ebenda **23**, 279, 1930; ZS. f. techn. Phys. **11**, 369, 1930; Arch. f. Elektrot. **23**, 279, 1930. — [2]) H. Edler u. C. A. Knorr, l. c. — [3]) L. Inge u. A. Walther, Arch. f. Elektrot. **23**, 279, 1930.

gowski, Flegler und Tamm[1]) nachweisen konnten, daß der Durchschlagsmechanismus bei Stoßbeanspruchung im flüssigen Dielektrikum rein elektrischer Natur sei.

Ohne den Druck, bei dem der Übergang vom III. Gebiet zum IV. Gebiet erfolgt, genau angeben zu können, kann man doch so viel sagen, daß die Steigerung der Druckabhängigkeit bei niederen Drucken eine große ist, während der Druckkoeffizient bei hohen Drucken im IV. Gebiet sehr klein wird. Daraus ergibt sich, daß es sich um zwei verschiedene Vorgänge handelt[2]), die im III. bzw. IV. Gebiet zum Durchschlag führen. Der geringe Druckkoeffizient der Durchschlagsspannung im IV. Gebiet weist auf einen rein elektrischen Durchschlagsmechanismus hin, da die Änderung der freien Weglänge in Flüssigkeiten mit dem Druck eine sehr geringe ist. An „Hexan III", Fig. 8, ist die Abnahme des Druckkoeffizienten der Durchschlagsfestigkeit besonders deutlich ausgeprägt, da die Messung an dieser Probe ein weites Druckgebiet umfaßt, was die Angabe eines mittleren Druckkoeftizienten im IV. Gebiet ermöglicht. (Höchster Druck: 78,7 at dazu gehörige Festigkeit: 1660 kV/cm.) In Fig. 8 sind die Messungen bei höheren Drucken nicht eingetragen.

Die U-p-Kurve ließ sich im IV. Gebiet annähernd darstellen durch $\mathfrak{E}_d = 1120 + 6{,}9\,p$, p in at.

Der Druckkoeffizient hat beim Übergang vom III. zum IV. Gebiet von 83,5 auf 6,9 kV/cm at abgenommen.

VIII. Temperaturunabhängigkeit der Beziehung zwischen Druck und Durchschlagsspannung (bei geringen positiven Drucken).

Um den etwa vorhandenen Temperaturkoeffizienten des Druckkoeffizienten[3]) festzustellen, sind Messungen an der Probe „Hexan I" bei einer Ausfülltemperatur von 29° C und bei einer Ausfülltemperatur von 80,1° C ausgeführt worden (Hexan I 29° C und Hexan I 80,1° C, Fig. 8). Der Gang ist bei diesen Proben größtenteils durch Durchschläge beseitigt, in geringerem Maße ist er aber noch vorhanden, was Fig. 8 zu entnehmen ist: Die U-p-Kurve höherer Ordnung Hexan I′ liegt bei gleicher Ausfülltemperatur tiefer als jene für Hexan I.

---

[1]) W. Rogowski, N. Flegler u. N. Tamm, Arch. f. Elektrot. **18**, 479, 1927. — [2]) Über die Tatsache, daß Blasenbildung im III. Gebiet das primäre ist, berichtet Abschnitt X. — [3]) Man kann die Abhängigkeit zwischen Druck und Durchschlagsspannung in der Nähe des Dampfdruckes bis 2 bzw. 4 at als linear annehmen und kommt entsprechend zu einem Druckkoeffizienten.

Im Bereich der Meßgenauigkeit verlaufen die U-p-Kurven parallel wie die zwei letzten im folgenden mitgeteilten Gleichungen für die U-p-Kurven zeigen, wobei die Parallelverschiebung vom Gang herrührt.

Berücksichtigt man den Gang durch Extrapolation, so kommt man zu dem Resultat, daß die U-p-Kurve bei verschiedenen Temperaturen den gleichen Verlauf nimmt.

Ausfüll-temperatur 29° C	Hexan I	$\mathfrak{E}_d = 370 + k\,p$ kV/cm	p in at.
	Hexan I′	$\mathfrak{E}_d = 348 + 71{,}7\,p$ „	
Hexan I 80,1 Ausfülltemperatur 80,1° C		$\mathfrak{E}_d = 315 + 78{,}8\,p$ „	

Trotzdem die Druckkoeffizienten um etwa 10% voneinander abweichen, kann man in diesem besonderen Fall[1]) wohl von Übereinstimmung der Werte sprechen. Daß man die Parallelverschiebung durch Extrapolation allein eindeutig auf den Gang zurückführen kann, könnte wohl bezweifelt werden. Es ist aber bereits bei der Bestimmung der orthobaren Durchschlagsspannung nachgewiesen, daß die Durchschlagsspannung bei Dampfdruck von der Temperatur unabhängig ist. Das Resultat der Messungen ist, daß bei Berücksichtigung des Ganges *die Druckabhängigkeit der Durchschlagsspannung von der Temperatur unabhängig ist, falls man die Drucke auf den Dampfdruck*[2]) *bezieht.*

IX. Zusammenfassung.

Allgemein läßt sich die Durchschlagsfeldstärke $\mathfrak{E}_d$ für eine definierte Probe angeben, abhängig vom Druck P[3]) und der Temperatur t: $\mathfrak{E}_d = f(P,t)$ (der Einfluß von E, damit auch der Schlagweite, sei zunächst unberücksichtigt). Die Versuche hatten ergeben, daß der Einfluß der Temperatur auf die Durchschlagsfeldstärke kein unmittelbarer ist, sondern durch den Dampfdruck D der Flüssigkeit vermittelt wird, was aus der Tatsache folgt, daß man bei verschiedenen Temperaturen dieselbe U-p-Kurve erhält, falls man den Druck auf den Dampfdruck, der eine Funktion von t ist, bezieht. Man kann also $\mathfrak{E}_d = f(P, D)$ schreiben. Eine Vereinfachung ergibt sich, falls man $p = P - D$ setzt, p ist hier ein *relativer* Druck, der sich auf den Dampfdruck bezieht. Man erhält dann

$$\mathfrak{E}_d = f(p) + C. \tag{1}$$

---

[1]) Durchschlagsmessungen sind bekanntlich mit sehr großer Ungenauigkeit behaftet, was besonders in der großen Streuung seine Ursache hat. — [2]) Auf den Dampfdruck des Hexans, denn an anderen flüssigen Dielektrika sind Messungen nicht durchgeführt. Aus Messungen von L. Inge und A. Walther geht aber hervor, daß die U-p-Kurve von Pentan ebenfalls temperaturunabhängig ist. Siehe Abschnitt IX. — [3]) P auf das Vakuum bezogener Druck.

Die Konstante C gibt an, welche Durchschlagsfestigkeit bei Dampfdruck erreicht ist, sie setzt sich, wie bereits erwähnt[1]), aus zwei Teilen zusammen, aus einem Teil, dem die Eigenschaft einer Materialkonstante zukommt und einem anderen Teil, der durch die Spannung E und die Schlagweite bedingt ist: $C = \mathfrak{E}_0 + \frac{E}{d}$, so daß mit (1)

$$\mathfrak{E}_d = f(p) + \mathfrak{E}_0 + \frac{E}{d} \qquad (2)$$

oder

$$\mathfrak{E}_d = f(P - D) + \mathfrak{E}_0 + \frac{E}{d}.$$

Abhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke von der Schlagweite. J. Sorge[2]) hatte bereits feststellen können, daß die Durchschlagsfeldstärke mit abnehmendem Abstand zunimmt [dasselbe siehe W. Kieser[3])]. Indirekt ergibt die Untersuchung von Flüssigkeiten bei negativen Drucken eine *Mindestspannung* E, die notwendig ist, um Blasen zu erzeugen, so daß bei abnehmendem Abstand eine Zunahme der Durchschlagsfeldstärke zu erwarten ist. Andererseits fanden L. Inge und A. Walther[4]) und Y. Thoriyama[5]) die Beziehung $\mathfrak{E} \cdot d = U$ bestätigt, demzufolge wäre keine Erhöhung der Durchlagsfeldstärken mit abnehmendem Abstand zu erwarten. Die Frage, ob eine Mindestspannung E existiert oder nicht, ist also durch direkte Messungen der Beziehung zwischen Schlagweite und Spannung oder Feldstärke noch nicht entschieden, da die Meinungen in dieser Richtung noch auseinandergehen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Größe E, die von der Vorbehandlung der Elektroden (Formierung und Ordnung) stark abhängig ist, bei den Messungen von L. Inge und A. Walther wie auch bei Y. Thoriyama sehr klein war, so daß sich ihr Einfluß nicht bemerkbar machte.

Ein Vergleich der E-Werte mit der Literatur entnommenen Messungen ergibt folgendes: Nach Sorges Messungen[6]) folgt: $E = 2$ kV, da sich die Kurve für die Abhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke von der Schlagweite, wenn man $E = 2$ kV zugrunde legt, gut darstellen läßt [Anwendung von Gleichung (2)]. Nach W. Kieser folgt $E = 11$ kV, während im Verlauf vorliegender Arbeit *nach Abklingen des Ganges* E-Werte zwischen 1 und 4 kV

[1]) Siehe S. 325 und Anm. 2, S. 329. — [2]) J. Sorge, Arch. f. Elektrot. **13**, 189, 1924. — [3]) W. Kieser, l. c. — [4]) L. Inge u. A. Walther, l. c. — [5]) Y. Thoriyama, Arch. f. Elektrot. **19**, 31, 1927. — [6]) J. Sorge und W. Kieser benutzten Wechselspannung, die Tonometermessungen sind mit Gleichspannung ausgeführt, die E-Werte scheinen von der Spannungsart nicht allzusehr abzuhängen, da ein Vergleich möglich ist.

auftraten (der Wert von 2 kV ist also eingeschlossen). Im Verlauf des Ganges treten wohl noch höhere E-Werte auf, eine genauere Bestimmung derselben ist aber des Ganges wegen nicht möglich, doch lassen sich die E-Werte annähernd angeben, da sie sich wegen der geringen Druckabhängigkeit im II. Gebiet von den hier (z. B. bei — 5 at) gemessenen Einzelwerten, die bei Durchlaufen des Ganges erhalten werden, nur wenig (~ 1 kV) unterscheiden[1]). Man kann nicht verlangen, daß die unter so verschiedenen Bedingungen gewonnenen E-Werte besonders gut übereinstimmen. Die

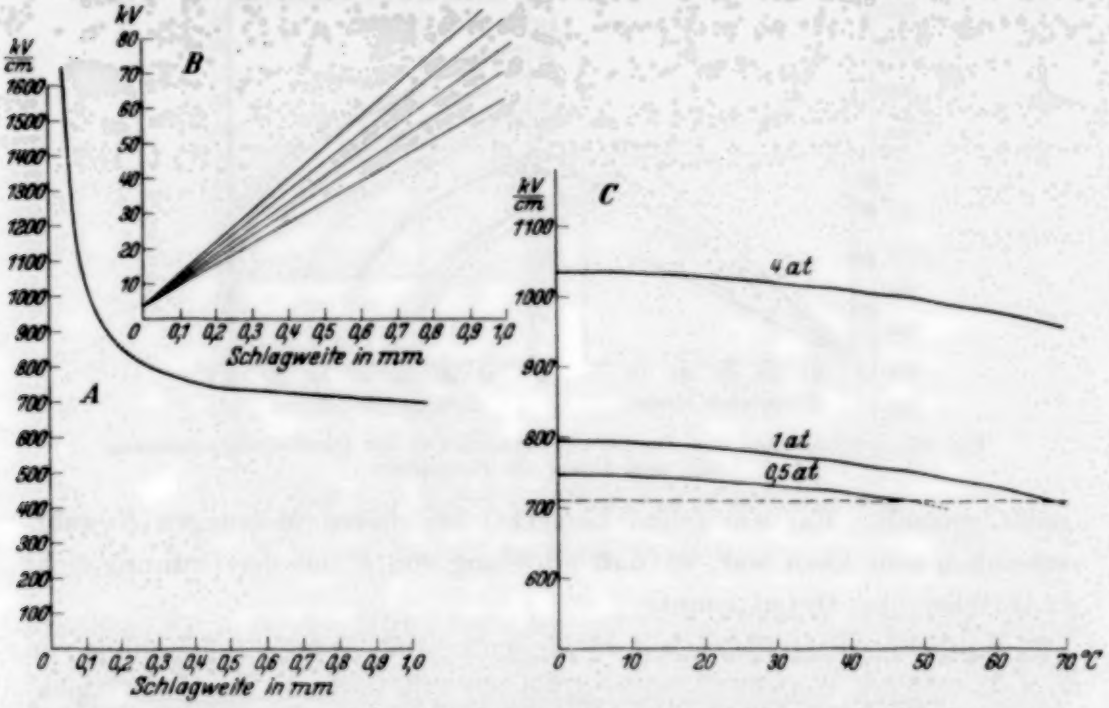


Fig. 9. Parameterdarstellung. A der Schlagweite und Durchschlagsfeldstärke E = 4 kV bei 20° C Dampfdruck. B der Schlagweite und Durchschlagsspannung, Parameter P = Dampfdruck bei 20° C: 1, 2, 3, 4 at. C der scheinbaren Temperaturabhängigkeit der Durchschlagsfestigkeit, Parameter P = 0,5; 1,0, 4 at.

Versuche sprechen aber eher für das Vorhandensein eines E-Wertes, der, wie im Verlauf dieser Arbeit dargelegt wird, vom Zustand der Elektrodenoberfläche (Ordnung, Formierung) abhängig ist.

Aus Gleichung (2) folgen auf Grund einer *Tonometermessung* „Hexan III" Fig. 9, einige Parameterdarstellungen der Durchschlagsspannung: A Schlagweite und Durchschlagsfeldstärke, B Schlagweite und Durchschlagsspannung, C die scheinbare[2]) Temperaturabhängigkeit der Durchschlagsfestigkeit. Zur Berechnung der Parameterdarstellungen ist E mit 4 kV zugrunde gelegt.

[1]) Der höchste E-Wert in Hexan: 17,5 kV, extrapoliert. — [2]) „Scheinbar" um anzudeuten, daß die Temperatur keinen direkten Einfluß auf die Festigkeit nimmt, sondern durch den Dampfdruck.

Falls der Gang bei experimenteller Bestimmung der Parameterdarstellung *nicht* abgeklungen ist, müßte sich derselbe in entsprechender Form in den drei Parameterdarstellungen wiederfinden, worauf besonders hingewiesen wird, weil in dieser Richtung Schwierigkeiten zu erwarten sind. Derartige Beobachtungen sind meines Wissens noch nicht gemacht worden. Trotzdem solche Parameterdarstellungen von L. Inge und A. Walther[1]) auf Grund von Messungen angegeben sind, läßt sich hier kein größerer Einfluß des Ganges erwarten (es sind auch Angaben, in dieser Richtung

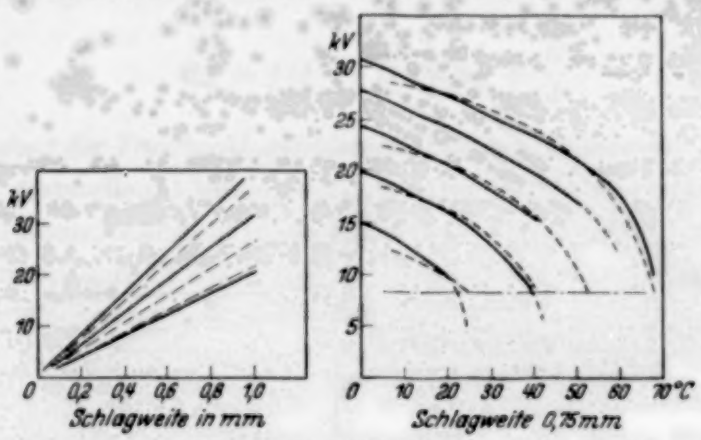


Fig. 10. Schlagweiten und Temperaturabhängigkeit der Durchschlagsspannung mit dem Druck als Parameter.

nicht gemacht), da, wie schon bemerkt, bei diesen Messungen E wahrscheinlich sehr klein war, so daß ein Gang von E mit der Ordnung nicht in Erscheinung treten konnte.

Will man Gleichung (2) auf die Messungen in Parameterdarstellung von L. Inge und A. Walther[1]) auf Grund der von ihnen bestimmten Druckabhängigkeit anwenden, muß man $E = 0$ setzen. Die Rechnung ergibt die in Fig. 10 gestrichelt eingezeichneten Kurven, die, soweit man das erwarten darf, gut mit den experimentell gewonnenen Kurven[1]) übereinstimmen. Wenn man bedenkt, daß Durchschlagsmessungen an Flüssigkeiten im allgemeinen kaum vergleichbar sind, so weicht z. B. die im Verlaut dieser Arbeit gemessene Druckabhängigkeit der Durchschlagsspannung von der L. Inge und A. Walther angegebenen sehr stark ab, so bleibt wenigstens die Beziehung (2) anwendbar.

X. *Stetigkeitsfragen; Ort der Blasenbildung; Gruppenkurven; Messungen an Öl; Über die Ursache der Blasenbildung.*

Die Beantwortung der Frage, ob die U-p-Kurve stetig durch den Dampfdruck geht, ist für die Folgerung wesentlich, daß die Ursache des

[1]) L. Inge u. A. Walther, l. c.; Fig. 10 (ausgezogene Kurven).

Durchschlages bei niedrigen *positiven* Drucken in der Blasenbildung zu suchen sei, ebenso notwendig wie die Beantwortung einer zweiten Stetigkeitsfrage, nämlich der, ob die kritischen Spannungen [1]) stetig in Funkenspannungen übergehen. Wie schon bemerkt, ist es schwierig, innerhalb der Lücke im III. Gebiet einen sicheren Stetigkeitsnachweis zu erbringen. Die Stetigkeit der *U-p*-Kurven bei Dampfdruck läßt sich *in besonderen Fällen* auch bei variierter Spannung erbringen. Man muß zur Messung eine

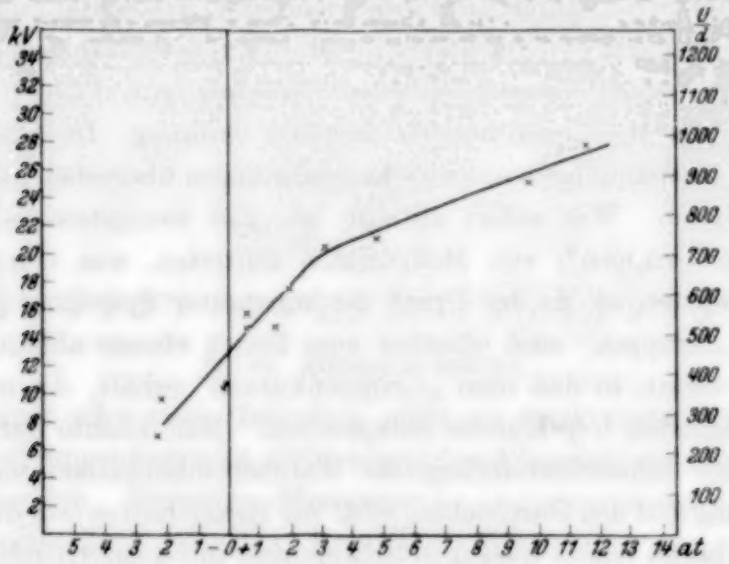


Fig. 11. *U-p*-Kurve, Hexan II.

Probe wählen, die im Mittel hohe kritische Spannungen aufweist (niedrige Ordnung) und gleichzeitig bei Dampfdruck bei niedriger Spannung durchschlägt, so daß der Unterschied der beiden Spannungen klein ist.

An einer derartigen Probe läßt sich Stetigkeit der *U-p*-Kurve *bei Dampfdruck* nachweisen (Fig. 11). Der stetige Übergang von kritischen Spannungen in Funkenspannungen kann Fig. 7 entnommen werden. Um den Stetigkeitsnachweis aber derart zu erbringen, daß ein Zweifel nicht mehr möglich ist, mußte die Methodik, die *U-p*-Kurve zu gewinnen, geändert werden. Es wurde bei diesen Messungen die variierte Größe mit der konstant gehaltenen vertauscht, so daß bei den Messungen mit der Bezeichnng („*U* const.") der Druck variierte und die *p-U*-Fläche mit konstanter Spannung abgetastet wurde.

[1]) Die kritische Spannung ist jene, bei der im Gebiet negativer Drucke Blasen an der Funkenstrecke entstehen. Blasen werden nur solange erhalten, als die Feldstärke an den Elektroden noch nicht ausreicht, den Blaseninhalt zu ionisieren.

Der zur Vertauschung der variierten Größe führende Gedanke war der folgende: Bekanntlich[1]) setzt der Strom durch die Probe bei Anlegen von Spannung mit hohen Werten ein und sinkt dann mit der Zeit auf einen konstanten Wert. Da nun mit dem Ladungstransport auch eine Abscheidung von Ionen verbunden ist, muß man annehmen, daß sich der Zustand der Elektrodenoberfläche mit der Belastungsdauer ändert[2]). Wird hingegen die Spannung an der Probe konstant gehalten, so fließt nach einiger Zeit ein konstanter Strom durch die Probe, dem ein gewisses Raumladungs- und Ausscheidungsgleichgewicht entspricht. Eine große Anzahl von Messungen an „Hexan I" *mit konstant gehaltener Spannung* gibt Fig. 12 wieder, es handelt sich um Messungen höherer mittlerer Ordnung. Die Spannung, bei der die Funkenspannungen in kritische Spannungen übergehen, ist mit einem Pfeil bezeichnet. Was sofort auffällt, ist, daß wenigstens bei niedrigen Spannungen Gruppen[3]) von Meßpunkten auftreten, was von vornherein nicht zu erwarten ist, da der Druck bei konstanter Spannung gleichmäßig fällt. Die „Gruppen" sind offenbar vom Druck ebenso abhängig wie die U-p-Kurve selbst, so daß man „Gruppenkurven" erhält, die etwa hintereinander liegenden U-p-Kurven entsprechen. Man könnte daran denken, daß es einige hintereinanderliegende Wahrscheinlichkeitsmaxima für die Blasenbildung und den Durchschlag gibt. An Hexan hatten sich die Gruppenkurven nur bis zu relativ niedrigen Spannungen mit ausreichender Deutlichkeit erhalten lassen, während bei höheren Spannungen etwa in der Nähe des Dampfdruckes die Gruppenkurven nicht mehr zu unterscheiden sind. Das ist besonders dann der Fall, wenn man sehr viele Messungen bei höherer Spannung braucht, um die statistische Verteilung[4]) der Durchschläge auf die Gruppenkurven zu erhalten. Die Gruppenkurven lassen sich demnach bei höheren Spannungen nicht erhalten, was vermutlich seinen Grund in der Veränderung der Proben durch die vielen Durchschläge bei hoher Spannung hat. Jedenfalls ist der stetige Übergang von den kritischen Spannungen in Funkenspannungen innerhalb der Gruppenkurven 1, 2, 3 (Fig. 12) nachzuweisen. (Die Spannung für den Übergang von kritischen Spannungen zu Funkenspannungen ist mit einem Pfeil bezeichnet.) Die Stetigkeit der

---

[1]) A. Nikuradse, Arch. f. Elektrot. **26**, 253, 1932. — [2]) Siehe Abschnitt XI. Der Gang wurde durch Formieren beeinflußt. — [3]) Sie sind in Fig. 12 entsprechend bezeichnet. — [4]) Daß eine rein statistische Verteilung vorliegt, kann noch bezweifelt werden, da oft bis vier Werte hintereinander auf eine Gruppenkurve zu liegen kommen, es kommen auch Fälle vor, die eine fast periodische Verteilung der Messungen auf die Gruppen zeigen. Bei einer größeren Zahl von Messungen verschwinden aber die kurzen Perioden von Regelmäßigkeit.

Gruppenkurven in der Nähe des Dampfdruckes läßt sich bei Verwendung von Hexan[1]) nur an *einzelnen Meßreihen* nachweisen, da sich die Probe

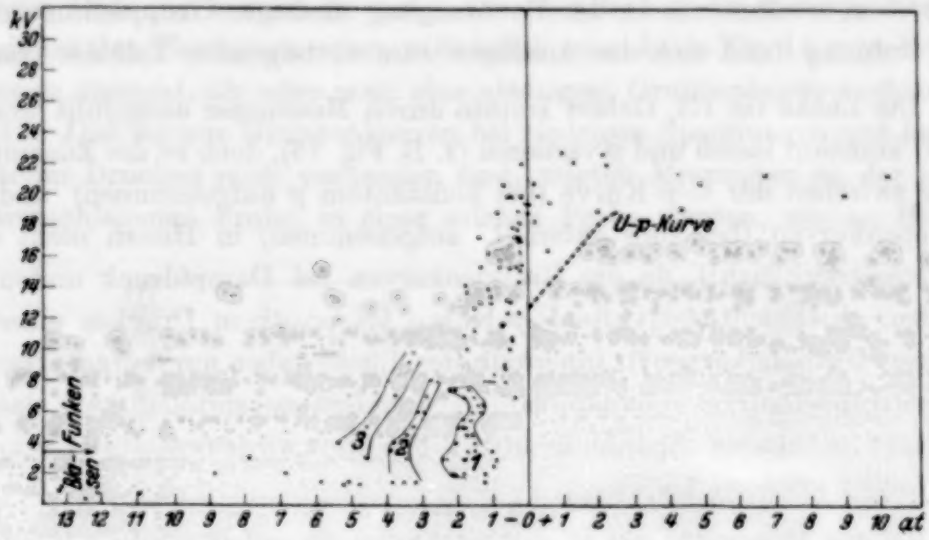


Fig. 12. Gruppen in Hexan I.

innerhalb einer oder zwei Meßreihen nicht zu stark verändert. Fig. 13. (Die untere Gruppenkurve ist nicht ausreichend besetzt, während die obere durch Null geht). Derartige Messungen sind in großer Zahl mit dem Resultat durchgeführt, daß einmal dieses, einmal jenes Bruchstück einer Gruppenkurve stetig durch den Dampfdruck geht.

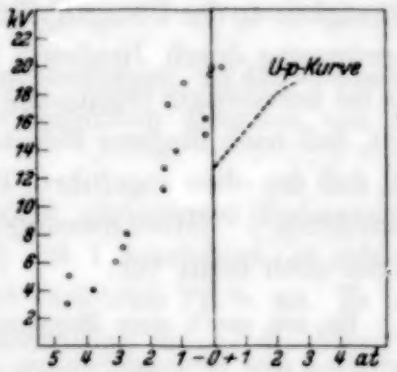


Fig. 13. Gruppenkurven in der Umgebung des Dampfdruckes.

Andere Messungen an „Hexan II" zeigten, daß Gruppenbildung auch an noch nicht *beanspruchten Elektroden*, d. h. ohne daß ein Durchschlag vorangegangen wäre, zu beobachten ist. Die Messung zeigte auch, daß die in der *reinen* Probe gemessenen Werte in dieselben Gruppen fallen, wie sie später, nach Durchschlägen bei hoher Spannung (Korrosion) erhalten wurden.

In Fig. 12 sind die Gruppenkurven rein willkürlich mit 1, 2, 3 beziffert. Es soll damit nicht gesagt werden, daß ausschließlich diese drei Gruppen auftreten. Diese drei Gruppen und Gruppenkurven sind nur mit einiger Sicherheit festzustellen. Eine Eigenart der Gruppenkurven ist die, daß mit zunehmender Ordnung die niedriger bezifferten Gruppen *bevorzugt* werden; bei Messungen niedriger Ordnung sind also die höher bezifferten Gruppen-

[1]) Vollständige Gruppenkurven sind in Öl erhalten worden.

kurven stärker besetzt. Die vielen zu dieser Aussage führenden Messungen seien hier nicht mitgeteilt, da sie zu keinem anderem Resultat führten als dem eben erwähnten. In der Bevorzugung niedriger Gruppenkurven mit der Ordnung fand sich das Analogon zum absteigenden Teil des Ganges.

Die Lücke im III. Gebiet konnte durch Messungen ausgefüllt werden, die U konstant lassen und p variieren (z. B. Fig. 13), doch ist der Zusammenhang zwischen der U-p-Kurve (bei konstantem p aufgenommen) und den Gruppenkurven (bei konstantem U aufgenommen) in Hexan nicht ohne weiteres ersichtlich[1]), da die Gruppenkurven bei Dampfdruck undeutlich werden. Vielleicht folgt die U-p-Kurve bei positiven Drucken einer der unteren Gruppenkurven[2]), innerhalb der Lücke, aber nur kurze Strecken, einer Gruppenkurve, um dann auf eine tiefere zu springen, wie das bei konstant gehaltener Spannung oft beobachtet wird, was die Lücke im III. Gebiet erklären könnte.

Bei den Messungen mit U = const liegen die erhaltenen Durchschlagsspannungen bei gleichem Druck höher als bei variierter Spannung[3]), was ohne weiteres nicht einzusehen ist, wenn man mit H. Edler[4]) annimmt, daß die Blasen, die zum Funkendurchschlag führen, durch Erhitzen der Flüssigkeit an der Übergangsschicht Elektrode—Flüssigkeit entstehen. Denn Erwärmung durch Joulsche Wärme bei Dauerbelastung sollte höher sein als bei kurzzeitiger (Spannung variiert). Es besteht aber noch die Möglichkeit, daß nach längerer Belastung der Probe[5]) der Strom so weit gesunken ist, daß der oben angeführte Einfluß gegenüber der elektrischen Reinigung zurücktritt[6]). Strommessungen, die eine Entscheidung bringen könnten, liegen noch nicht vor.

Es sei noch eine Messung an Öl mitgeteilt, die den Zusammenhang zwischen den Gruppenkurven und der U-p-Kurve, soweit er experimentell zu erhalten ist, herstellt. Das zur Untersuchung benutzte Öl war nach dem Vorgang von H. Edler und C. A. Knorr[7]) destilliert. Das Versuchsgefäß war ausgeheizt und entstaubt (siehe Abschnitt III). Bezeichnung der Probe „Öl IV". Die Gruppenkurven in Öl sind bis zu höheren Spannungen bis ins

---

[1]) In Fig. 12 und 13 sind die U-p-Kurven mit eingezeichnet. — [2]) Messungen an Öl bestätigen diese Vermutung. — [3]) Die U-p-Kurve ist in Fig. 12 und 13 eingezeichnet. — [4]) H. Edler, Arch. f. Elektrot. **24**, 37, 1930. — [5]) Bei U konstanter Messung wird eine höhere Spannung angelegt und der Druck langsam vermindert. — [6]) Zu einem ähnlichen Widerspruch führt die Tatsache, daß die Durchschlagsfestigkeit bei Dauerbelastung sinkt, die oben gegebene Erkärung ist auch hier anwendbar. — [7]) H. Edler u. C. A. Knorr, l. c.

Gebiet positiver Drucke noch kenntlich (Fig. 14). Die beiden Meßreihen sind Messungen höherer mittlerer Ordnung, so daß bereits Gruppenkurven niedriger Ordnung bevorzugt sind. Die Bezifferung der Gruppenkurven ist, wie bei den Hexanmessungen willkürlich, man kann Fig. 14 entnehmen, daß es so aussieht, als wäre noch eine niedrigere Gruppenkurve vorhanden als „1". Daß weitere Gruppenkurven bei niedrigen Spannungen und hohen negativen Drucken noch vorhanden sind, zeigten Messungen an der noch undurchschlagenen Probe, in einer solchen Probe wurden, wie an Hexan

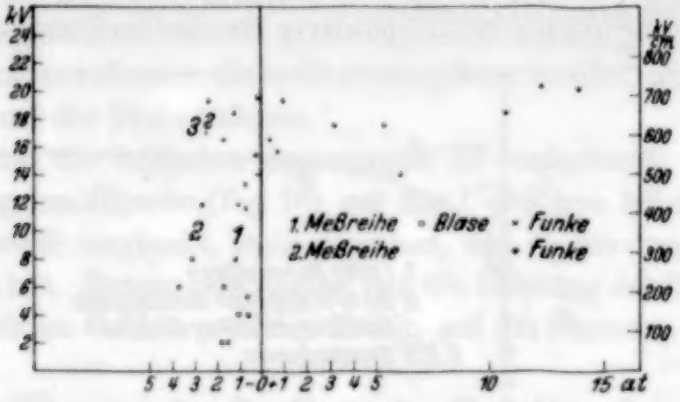


Fig. 14. Gruppenkurven in Öl IV.

bereits festgestellt, die höheren Gruppenkurven bevorzugt. In der undurchschlagenen Probe waren noch Gruppen bei negativen Drucken von 6, 7,8 und 10,8 at nachzuweisen.

Fig. 15 zeigt die U-p-Kurve (bei normal gesteigerter Spannung). Es ist der *erste* Funkendurchschlag (Fig. 15) mit 1 bezeichnet, er gehört der durch Funkenkorrosion usw.[1]) noch nicht verletzten Probe an. Es ist also nicht notwendig so, daß der erste Durchschlag immer die höchste Festigkeit erzielen läßt; Gasbildung scheint also [diese bewirkt nach H. Edler und C. A. Knorr[2]) eine Herabsetzung der Festigkeit] in diesem Fall gegenüber dem Einfluß des Ganges zurückzutreten, da der erste Durchschlag niedriger liegt als die folgenden. Die unmittelbar folgenden drei Durchschlagsmessungen (Fig. 15, Kurve 2) ergeben Druck*un*abhängigkeit. Der Druckeinfluß ist hier jedenfalls unmerklich, während die weiteren

[1]) Es sind stets so hohe Vorschaltwiderstände benutzt worden, daß die geringstmögliche Energie die Korrosion herbeiführte, nämlich die im Funken zur Entladung kommende Energie der geringen Kapazität des Elektrometers. — [2]) H. Edler u. C. A. Knorr, l. c., stellten fest, daß im entgasten Öl die Durchschlagsspannung druckunabhängig ist, das gleiche finden L. Inge und A. Walther (l. c.) an Xylol.

Messungen höherer Ordnung [1]) eine normale druckabhängige U-p-Kurve ergeben (Fig. 15, Kurve 3).

Es ist wahrscheinlich, daß die U-p-Kurve bei Messungen niedriger Ordnung eine hohe Gruppenkurve bevorzugt, während bei Messungen höherer Ordnung die unterste ausschließlich besetzt wird. Die Ursache dafür, daß keine Druckabhängigkeit in reinen Proben gefunden wird, kann auf den charakteristischen Verlauf der Gruppenkurven zurückgeführt werden. Die S-förmigen Gruppenkurven (Fig. 14 und 15, 1′, 2′, 3′) sind mit fortlaufender Numerierung nach dem Gebiet negativer Drucke verschoben, so daß der ins Gebiet positiver Drucke hereinragende obere Teil

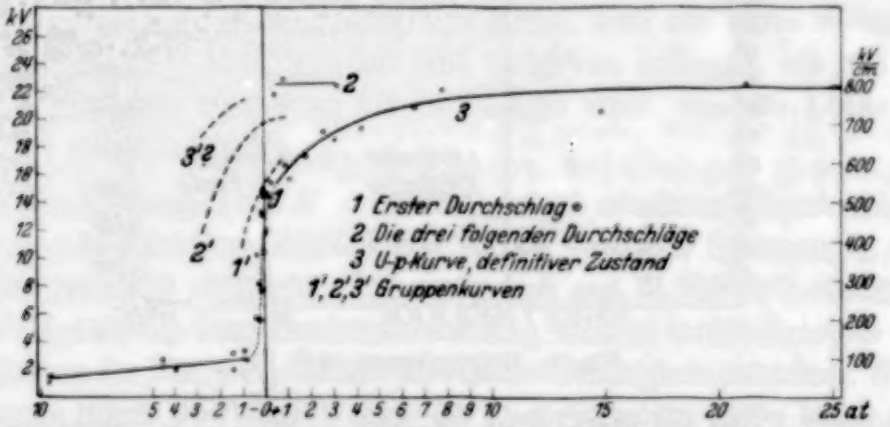


Fig. 15. Entwicklung der U-p-Kurve mit der Zahl der Durchschläge.

einer höheren Gruppenkurve fast horizontal verläuft, so daß die ersten Durchschläge der U-p-Kurve, die eine hohe Gruppenkurve bevorzugen, druckunabhängig sind.

Eine Entscheidung in den Stetigkeitsfragen konnten auch bei den Messungen an Öl nur die Gruppenkurven bringen. Fig. 14 zeigte sehr deutlich, daß die kritischen Spannungen stetig in Funkenspannungen übergehen, während die zweite Stetigkeitsfrage durch den stetigen Durchgang der Gruppenkurve bei Dampfdruck entschieden wird.

Der U-p-Kurve, Fig. 15, Kurve 3, ist zu entnehmen, daß die Streuung entlang der ganzen Kurve die gleiche bleibt; man muß dementsprechend die Streuung nicht in Prozenten angeben, sondern in kV (siehe auch Fig. 11, Hexan). In die gleiche Richtung weist auch die Tatsache, daß man den Gang von E im Gebiet negativer Drucke bei Dampfdruck wiederfindet, dabei ist E in kV anzugeben, dementsprechend auch die Streuung von E.

[1]) Bemerkenswert ist, daß schon nach vier Durchschlägen die normale U-p-Kurve erhalten wird, die kaum merklich von der Ordnung der weiteren Messungen beeinflußt wird.

Außerdem nimmt die Streuung im Gebiet negativer Drucke (im II. Gebiet ist nur E maßgebend, oder bei niedrigen negativen Drucken zum größten Teil) mit der Ordnung ab, was man bei Dampfdruck ebenfalls feststellen kann. Die Entwicklung der Streuung mit der Ordnung im Gebiet negativer Drucke im Vergleich zu der Streuung bei positiven Drucken läßt sich nur an Hexan bequem durchführen. Bei Messungen an Öl ist der Vergleich dadurch erschwert, daß im Gebiet positiver Drucke nach wenigen Funken die definitive, geringe Streuung zur Geltung kommt (der Gang wird schnell durchlaufen). Im Gegensatz zu den Messungen bei positiven Drucken kann man bei negativen Drucken eine große Zahl von Messungen ausführen, da hier keine Funken auftreten, die in Öl einen außerordentlich starken Einfluß auf den Zustand der Probe nehmen.

Wenn man die kritischen Spannungen (E maßgebend) in der noch undurchschlagenen Ölprobe (Fig. 16) mit der U-p-Kurve höherer Ordnung (Fig. 15, Kurve 3) vergleicht, stellt man fest, daß die Streuung bedeutend abgenommen hat. Daraus geht hervor, daß die Streuung der Durchschlagsspannung auch im Gebiete positiver Drucke auf die Streuung der E-Werte zurückgeht.

Auf den Übergang der U-p-Kurve im II. Gebiet, bei welchem der Feldeinfluß zurücktritt und die Spannung E maßgebend wird, ist bereits hingewiesen worden. Fig. 16 kann man entnehmen, daß die Blasen bei einem negativen Druck von — 7 at an den verschiedensten Punkten der Elektroden entstehen, ein Feldeinfluß ist also nicht vorhanden. In der Meßreihe (Fig. 16) sind zufällig keine Blasen an den Elektrodenstielen aufgetreten, doch sind bei anderen Meßreihen an der gleichen Probe solche Blasen oft beobachtet worden. Der Messung kann man außerdem entnehmen, daß die Blasen oft gleichzeitig an den verschiedensten Punkten entstehen, was darauf aufmerksam macht, daß die ganze Oberfläche durch die Belastung sehr gleichmäßig zum Reißen vorbereitet ist. *Polaritätseffekt ist keiner* festzustellen, die Blasen entstehen an der positiven oder negativen Elektrode oder an beiden gleichzeitig. In Fig. 16 findet sich die Bezeichnung für einen Entstehungsort „zwischen den Elektroden". Damit ist nicht gemeint, daß die Blasen in der Flüssigkeit zwischen den Elektroden entstehen, sondern nur, daß sich wegen des nicht gut übersehbaren Entstehungsortes nichts Näheres aussagen läßt. Es ist anzunehmen, daß auch hier der Entstehungsort die Elektrodenoberfläche ist, was im folgenden begründet wird. Daß diese Blasen ebenfalls von der Oberfläche ausgehen, konnte in Hexan festgestellt werden, außerdem, daß nicht ausschließlich punktförmige Keime für die Blasenbildung auftreten, sondern auch flächenförmige.

Hat man einen gewissen negativen Druck erreicht, so tritt bei Auflösung desselben eine gewisse Dampfmenge auf. Falls der flächenförmige Keim, der zum Reißen Anlaß gibt, zufällig eine geeignete Größe hat, wird bei Auflösung des negativen Druckes der Dampf eine Schicht an der Elektrodenoberfläche bilden, die sich der *Elektrodenform anschmiegt*. Eine derartige Blase bleibt lange genug stehen, um beobachtet zu werden. Auf diese Weise wird die Elektrodenoberfläche als Entstehungsort der Blasen erkannt[1]). Entstehen die Blasen an punktförmigen Keimen, entstehen und zersprühen diese so schnell, daß der Entstehungsort nicht ermittelt werden kann, außer die Blase entsteht am Elektrodenstiel oder sonst einem gut sichtbaren Ort.

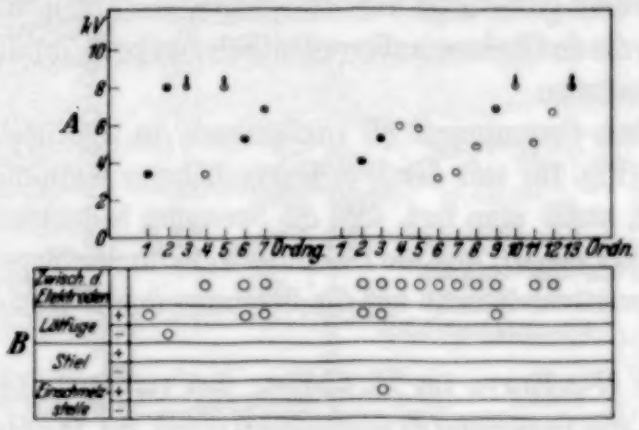


Fig. 16.
A Die kritische Spannung und Ordnung bei — 7 at.
B Der zugehörige Entstehungsort der Blasen.
Öl IV *U* variiert.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der Durchschlag im III. Gebiet seine Ursache in der Blasenbildung an den Elektroden hat, was aus der Beantwortung der Stetigkeitsfragen folgt. Die Blasenbildung selbst ist vom Zustand der Elektrodenoberfläche abhängig, welcher durch Formieren und Durchschläge beeinflußbar ist. Die Blasenbildung (damit den Durchschlag) in Gruppenkurven wird man wohl nicht anders erklären können, als aus dem diskontinuierlichen Aufbau der Materie. Die Blasenbildung ist temperaturunabhängig, falls man die Drucke auf den Dampfdruck bezieht. Demnach ist nur jener Druck maßgebend, gegen den sich die Blase von der Elektrodenfläche her entwickelt. Da in der Blase bzw. der Dampfschicht zwischen Elektrode und Flüssigkeit der zur Versuchstemperatur gehörige Dampfdruck herrscht, wird der von außen wirkende Druck zum Teil kompensiert, so daß die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes herausfällt[2]), wenn man die Drucke auf den Dampfdruck bezieht.

Welche Erklärungsmöglichkeiten die für den Flüssigkeitsdurchschlag entwickelten Theorien für das Auftreten der Gruppenkurven liefern, soll im

---

[1]) Hexan als Dielektrikum. — [2]) Sind die Blasen sehr klein, so muß man das Thomsonsche Theorem anwenden, wodurch eine geringe Temperaturabhängigkeit hereinkommt, da die Oberflächenspannung temperaturabhängig ist. Siehe H. Edler, l. c.

folgenden diskutiert werden. Wärmedurchschlag, wie er in festen Körpern auftritt, dessen Gesetzmäßigkeiten K. W. Wagner[1]) aufstellte, scheidet aus, da hier die Blasen innerhalb der Flüssigkeit entstehen müßten, da an jener Stelle die Temperaturerhöhung durch Joulesche Wärme am größten wäre. (An den Elektroden ist die Wärmeableitung besser als innerhalb der Flüssigkeit.) Der Theorie von A. Günther-Schulze[2]) nach müßten die Blasen ebenfalls in der Flüssigkeit entstehen.

Die theoretische Behandlung des Flüssigkeitsdurchschlages von H. Edler[3]) und L. Inge und A. Walther[4]) lassen eine Blasenbildung an den Elektroden erwarten, was auch tatsächlich der Fall ist. Die Schicht hohen Widerstandes, die H. Edler annimmt, kann zur Erklärung der Gruppenkurven herangezogen werden, wenn man sich vorstellt, daß dieselbe aus mehreren Molekülschichten besteht, so daß mit dem Aufbau neuer Schichten die entwickelte Wärme sich um bestimmte Beträge ändert. Für die verschiedenen Schichtdicken ergeben sich dann die hintereinander liegenden Gruppenkurven.

Es ist bekannt[5]), daß unter dem Einfluß angelegter Spannung aus Flüssigkeiten Gas abgeschieden wird. Ob es sich dabei um Gase, die in der Flüssigkeit bereits vorhanden waren, handelt, oder ob durch Elektronenstoß Gas entwickelt wird, ist nicht festgestellt. Man könnte sich vorstellen, daß die Gase durch Ionisation abgeschieden werden, und zwar in ein- oder mehrlagige Gasfilme. Den Abscheidungsprozeß könnte man sich bei Dauerbelastung so vorstellen, daß das abgeschiedene Gas mit der Rückdiffusion des Gases in die Flüssigkeit im Gleichgewicht steht. Nimmt die Spannung, damit die abgeschiedene Gasmenge zu, so wird der Druck im Gasfilm so weit ansteigen, daß er die Adhäsionskräfte zwischen Flüssigkeit und Elektrode eben überwinden kann, es tritt Blasenbildung ein. (Der Durchschlag bei positiven Drucken.) Das Auftreten der Gruppenkurven erklärt sich dann so, daß die Adhäsionskräfte durch die schon vorhandenen Schichten entsprechend modifiziert werden. Diese Vorstellung bietet vielleicht eine Erklärung dafür, daß bei niedrigen Spannungen die gesamte Oberfläche Anlaß zur Blasenbildung gibt, wenn man die Eigenschaft adsorbierter Stoffe, sich über die ganze Oberfläche des Adsorbens auszubreiten, beachtet. Da von der Ausbreitung von Gasen an einer Grenzfläche Metall—Flüssigkeit

---

[1]) K. W. Wagner, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **41**, 1034, 1922. — [2]) A. Günther-Schulze, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **19**, 92, 1922. — [3]) H. Edler, Arch. f. Elektrot. **24**, 37, 1930. — [4]) L. Inge u. A. Walther, Arch. f. Elektrot. **23**, 279, 1930. — [5]) W. Kieser, Arch. f. Elektrot. **20**, 374, 1928; T. Koppelmann, Elektrot. ZS. **51**, 1458, 1930; Arch. f. Elektrot. **26**, 135, 1932.

und die hierdurch bewirkte Änderung der Adhäsionskräfte meines Wissens nichts bekannt ist, kann auf die vorerwähnte Vorstellung nicht näher eingegangen werden. Ob man nun die eine oder die andere Vorstellung zur Erklärung der Blasenbildung heranzieht, auf jeden Fall muß die Stromspannungskurve mit der Kurve für die Blasenspannung zusammenhängen, denn auch im zweiten Fall muß auf die abgeschiedenen Gasionen ein Stromanteil entfallen. Man kann der Auffassung gegenüber, daß abgeschiedene Gase zur Blasenbildung führen, den Einwand bringen, daß sich an der Anode und Kathode verschiedene Gasmengen abscheiden müssen, so daß ein Polaritätseffekt in der Blasenbildung zu erwarten wäre. Ein derartiger Polaritätseffekt ist aber nicht beobachtet worden, so daß diese Tatsache eher für die thermische Blasenbildung, wie sie von H. Edler angenommen wurde, spricht. Daß diese Folgerung nicht unbedingt richtig ist, zeigen Versuche an Schwefelsäure. Wird Schwefelsäure (n/10) an Platinelektroden bei negativem Druck elektrolysiert, so tritt ebenfalls kein Polaritätseffekt in der Blasenbildung auf, trotzdem sich die abgeschiedenen Gasvolumina wie 1 : 2 verhalten. Die Blasen treten bei der Zersetzungsspannung[1]) an verschiedenen Stellen der Elektroden auf.

Bisher ist ein *experimenteller* Nachweis meines Wissens noch nicht erbracht worden, daß die Stromspannungskurve mit der U-p-Kurve zusammenhängt. Diesen Zusammenhang stellte bisher lediglich die Theorie her, der immer gewisse Annahmen zugrunde gelegt werden müssen. Deshalb scheint die Beobachtung wesentlich, daß der Knick beim Übergang der U-p-Kurve vom II. zum III. Gebiet, in der Stromspannungskurve bei *der gleichen Spannung* zu finden ist. Damit ist ein direkter Zusammenhang zwischen U-p-Kurve und Stromspannungscharakteristik hergestellt.

XI. Stromspannungscharakteristik; Zusammenhang zwischen U-p-Kurve und Stromspannungscharakteristik; Büschelglimmentladung in Hexan.

Das zur Strommessung benutzte Elektrodengefäß ist dem in Fig. 3 wiedergegebenen ähnlich, die Leitung vom Apparat zum Galvanometer ist als Bleikabel verlegt. Außerdem trägt der Apparat einen äußeren Schutzring. Die Daten des Apparates: Reinigung, Trocknung wie üblich. Elektroden V 2 A-Stahl; „Normale Form, Fig. 3". Oberfläche rauh. Elektrodenabstand $d = 0{,}43$ mm. Dampfdruck 20° C Hexan. Vor allem sollte diese Probe einer Strommessung unterzogen werden, um einen gewissen Anhalt für die Reinheit des Hexans an der Oberfläche zu haben (Erfolg der Destil-

[1]) Die Zersetzungsspannung läßt sich tonometrisch gut bestimmen.

lation) und um die Ströme angeben zu können, die während der Glimmentladung, die weiter unten beschrieben wird, durch die Probe fließen.

Über die Reinheit der Probe sollte entsprechend den Arbeiten, die A. Nikuradse[1]) veröffentlichte, die Stromspannungscharakteristik Auskunft geben. Es ergab sich aber ein Stromverlauf, der so bedeutend von dem allgemein festgestellten abweicht, daß ein Rückschluß auf „Reinheit" wohl ausgeschlossen erscheint. Man mußte also auf dieses wertvolle Kriterium für Reinheit der Proben verzichten. Ein Sättigungsstrom konnte nicht gefunden werden, dazu reichte die Stromempfindlichkeit der Galvanometermessung nicht aus, so daß man auch den Sättigungsstrom nicht als Kriterium für die Reinheit der Proben heranziehen konnte. Die Herstellung der Proben nach Abschnitt III verbürgt Trockenheit und Staubfreiheit. Zur Strommessung stand nur eine Anordnung Kugelkalotte gegen Kugelkalotte zur Verfügung. Die Strommessung ist entgegenkommenderweise von Herrn Dipl.-Ing. Jodlbauer vorgenommen worden (Fig. 17). Die Empfindlichkeit des benutzten Galvanometers betrug $3{,}94 \cdot 10^{-11}$ Amp./mm.

Der charakteristische Unterschied des hier gemessenen Stromes gegenüber dem normalen Stromverlauf ist Fig. 17 zu entnehmen und besteht vor allem darin, daß dem Strom des III. Gebietes[2]) (mit 1 und 2 bezeichnet, wobei der Index 1 die noch undurchschlagene Probe bezeichnet, 2 die durchschlagene) ein Vorstrom vorausgeht mit (1′ und 2′ bezeichnet), der durch eine e-Funktion darstellbar ist, während im allgemeinen[2]) dem Strom des III. Gebietes ein Sättigungsgebiet vorangeht. In Fig. 17 ist der Strom des III. Gebietes wie ihn A. Nikuradse[2]) in Hexan erhielt, eingezeichnet (mit 4 bezeichnet).

Der Vorstrom (mit 1′ und 2′ bezeichnet) spielt für den hier gemessenen Strom des III. Gebietes (Stoßionisation) (mit 1 und 2 bezeichnet) die Rolle des Sättigungsstromes. Was die mathematische Darstellung des Stromes im III. Gebiet anlangt, soll hier gesagt sein, daß A. Nikuradse bereits fand, daß sich der Strom des III. Gebietes durch eine e-Funktion beschreiben läßt: $J = J\, e^{c\,U}$. Der Übergang vom Vorstrom 1′ oder 2′ in den Strom des III. Gebietes (1 oder 2) ist nicht ausschließlich von der Feldstärke abhängig, sondern auch von der Reinheit (vorangegangene Durchschläge) der Probe stark beeinflußt. Die Kurve 1, 1′ entspricht der undurchschlagenen Probe, 2 2′ ist nach drei Durchschlägen gemessen.

---

[1]) A. Nikuradse, ZS. f. techn. Phys. **10**, 643, 1929; Ann. d. Phys. **13**, 861, 1932. — [2]) A. Nikuradse, Ann. d. Phys. **8**, 811, 1931, teilt die Stromspannungscharakteristik in drei Gebiete ein. Die Verschiedenheit der Elektrodenflächen ist in Fig. 17 nicht berücksichtigt, da nur die Steigung der Kurven verglichen wird.

Es läßt sich aus der Tatsache, daß der Übergang der U-p-Kurve vom II. in das III. Gebiet[1]) bei 5 kV erfolgte, also bei der gleichen Spannung, bei der der Vorstrom in den Strom des III. Gebietes übergeht (2 in 2′) folgern, daß der Strom mit der U-p-Kurve, also dem Durchschlag in Verbindung steht. Diese rein qualitative Feststellung, daß der Knick sowohl

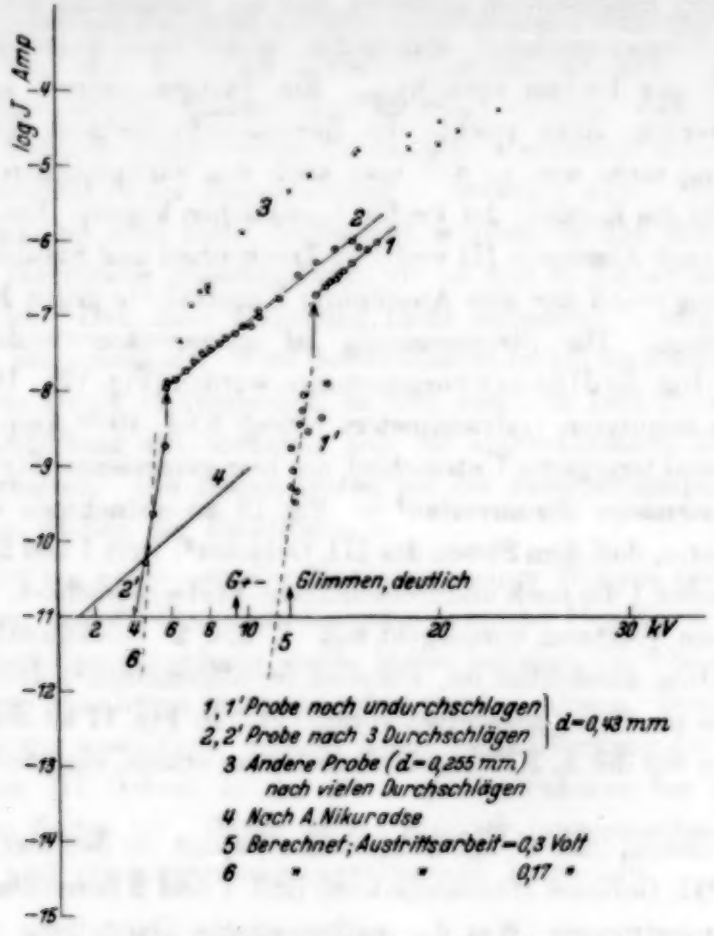


Fig. 17. Stromspannungscharakteristik, Füllung: Hexan. Elektrodenmaterial: V 2 A-Stahl.

der U-p-Kurve als der Stromspannungscharakteristik bei der gleichen Spannung auftritt, ergibt einen experimentellen Beweis dafür, daß die U-p-Kurve durch den Strom bedingt ist. Dabei ist diese Aussage unabhängig von einer besonderen quantitativen Vorstellung oder Theorie[2]), der Beziehung zwischen Strom und U-p-Kurve.

---

[1]) Vgl. Fig. 7. — [2]) H. Edler, l. c. Der Zusammenhang zwischen U-p-Kurve und Stromspannungscharakteristik bestätigt die von H. Edler entwickelte Theorie, doch muß man die Möglichkeit noch offen lassen, daß die Blasenbildung durch elektrisch ausgeschiedene Gase zustande kommt, da hier die abgeschiedene Gasmenge wahrscheinlich ebenfalls mit dem Strom im Zusammenhang steht.

Dem Vorangehenden entsprechend sind Analogien zwischen Vorstrom und dem Verhalten der U-p-Kurve zu erwarten; es müßte sich also ein Gang des Stromes und der Einsatzspannung und Feldstärke des III. Gebietes mit der Ordnung, Einfluß des Formierens, vielleicht sogar Schwanken des Stromes den Gruppenkurven entsprechend finden lassen. Eingehende Versuche in dieser Richtung sind nicht unternommen worden. Diese mehr äußeren Gründe empfehlen die Darstellung des Stromes durch $J = J_0 e^{c U}$, wobei J_0 auf $U = 0$ bezogen ist und keine unmittelbare Bedeutung hat. Auf diese Weise ist die Erwartung nicht verdeckt, daß der Beginn des Stromes im III. Gebiet wahrscheinlich komplizierten Gesetzmäßigkeiten unterworfen ist, die vor allem durch den Zustand der Elektrodenoberfläche bedingt sind, und auf *direktem Wege* — durch Strommessungen — erst aufzufinden wären.

Zur Darstellung der Ströme $J = J_0 e^{c U}$ gelten die Bezeichnungen: J, J_0, C, für den Strom des III. Gebietes (Fig. 17, 1 und 2), während i, i_0, j, für den Vorstrom $i = i_0 e^{j U}$ gebraucht wird (1′, 2′). U die Spannung an der Probe. Aus den Versuchen ergaben sich für die beiden Exponentialfunktionen für den Vorstrom und den Strom des III. Gebietes die folgenden Zahlenwerte: *noch nicht durchschlagene Probe*:

III. Gebiet. $1\begin{cases} J_{01} = 1{,}8 \cdot 10^{-10} \\ C_1 = 0{,}505 \quad (U \text{ in kV}) \end{cases}$ Vorstrom $1'\begin{cases} \text{zu unsicher.} \end{cases}$

Nach 3 Durchschlägen (entladene Kapazität 50 cm bei 17 kV):

III. Gebiet. $2\begin{cases} J_{03} = 7 \cdot 10^{-10} \\ C_2 = 0{,}467 \end{cases}$ Vorstrom $2'\begin{cases} i_{02} = 10^{-17}, \\ j_2 = 3{,}46. \end{cases}$

Daß der hier als Fortsetzung des Vorstromes gemessene Strom dem gewöhnlich im III. Gebiet festgestellten Strom entspricht, geht daraus hervor, daß der festgestellte Exponentialkoeffizient $C_1 = 0{,}505$ und $C_2 = 0{,}467$ mit dem von A. Nikuradse[1]) festgestellten Wert von $C = 0{,}5$ bis $0{,}52$ übereinstimmt. Es ist also wohl anzunehmen, daß der obere Teil der Stromspannungskurve (1 und 2) dem gewöhnlich im III. Gebiet gemessenen Strome entspricht, nicht etwa dem Vorstrom (1′ 2′), denn der hier auftretende Exponentialkoeffizient beträgt $j = 3{,}46$. Nach W. O. Schumann[2]) sind die Ströme des III. Gebietes auf Stoßionisation zurückzuführen; das gleiche gilt auch für den hier gemessenen Strom des III. Gebietes. Den

---

[1]) A. Nikuradse, Ann. d. Phys. **13**, 860, 1932. Der hier angegebene Wert für C ist aus Fig. 10 der zitierten Arbeit durch Extrapolation gewonnen. — [2]) W. O. Schumann, Vertr. Bericht d. Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen, 1926.

wesentlichen Unterschied zwischen dem hier auftretenden Strom des III. Gebietes und dem unter normalen Bedingungen festgestellten Strom bildet, daß nicht ein Sättigungsstrom die erforderlichen anfänglichen Ladungsträger liefert, sondern der „Vorstrom". Da die Ergiebigkeit des Vorstromes größer ist als die eines normalen Sättigungsstromes, sind die großen Stromstärken im III. Gebiet verständlich (bis 0,1 mA).

Den abweichenden Charakter der hier auftretenden Stromspannungskurve gegenüber der normalen, könnte man vielleicht so erklären, daß der Sättigungsstrom durch einen elektronischen Vorstrom ersetzt wird, falls kein ausreichender Sättigungsstrom vorhanden ist. Der Vorstrom ist wahrscheinlich nicht in seiner *ganzen* Ausdehnung mit Stoßionisation verknüpft, da die auf 0 extrapolierten Ströme unwahrscheinlich klein ausfallen. (Dabei macht es nicht viel aus, ob man auf die hier nicht festgestellte Einsatzfeldstärke extrapoliert oder auf 0.) Entsprechend den Messungen von A. Nikuradse hatte sich die Einsatzfeldstärke der Ionisierung zu 27 kV/cm ergeben. Es soll also angenommen werden, daß der Vorstrom nicht durch Stoßionisation zustande kommt, sondern durch autoelektrische Entladung[1]). Erst bei höheren Spannungen (noch innerhalb des Vorstromes) soll Stoßionisation einsetzen, dabei soll das Einsetzen der Stoßionisation zunächst nur an Stellen erhöhter Feldstärke beginnen und sehr rasch in eine mikroskopisch kleine Glimmentladung übergehen, die die Unebenheiten der Elektroden umhüllt. Es wird angenommen, daß diese Vorgänge sich im schmalen Spannungsbereich der Zündung[2]) entwickeln. Die Stellen erhöhter Feldstärke haben ihre Ursache in den immer vorhandenen kleinen Unebenheiten der Elektrodenoberfläche.

Die mikroskopisch kleine Glimmentladung an der Elektrodenoberfläche liefert dann die Ladungsträger für die Stoßionisation innerhalb des gesamten Volumens (Strom des „III. Gebietes"). Wendet man auf den Vorstrom die von Schottky[1]) für den Austritt von Elektronen unter dem Einfluß eines äußeren Feldes aufgestellte Gleichung an, so ergibt sich, daß die Vorstellung möglich ist. Die Feldstärke ist nach W. Schottky noch mit einem Faktor ξ zu multiplizieren, da die „Feinfeldstärke" wegen der Unebenheiten der Elektroden größer ist als die „Grobfeldstärke", die in größerer Entfernung von den Elektroden gemessen wird. Dieser Faktor liegt erfahrungsgemäß zwischen 1 und 10. Setzt man zunächst $\xi = 1$,

---

[1]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923. — [2]) Der Vorstrom zeigt starke Schwankungen und geht bei steigender Spannung sprunghaft in den Strom des III. Gebietes über und wird stabil (Fig. 17, durch Pfeile angedeutet).

nimmt also an, daß Feinfeldstärke = Grobfeldstärke ist, so erhält man für die Stelle $\frac{U}{d} = 100$ kV/cm aus der Schottkyschen Formel bei

$$\xi = 1, \quad j = 1{,}47$$

für

$$\xi = 10, \quad j = 4{,}0,$$

während experimentell

$$j = 3{,}46$$

erhalten wurde. Die Übereinstimmung ist also insofern vorhanden, als der experimentelle Wert zwischen den beiden Extremwerten für $\xi = 1$ und $\xi = 10$ liegt.

Eine Schwierigkeit der Erklärung liegt noch darin, daß der Strom des III. Gebietes, vom Elektrodenzustand abhängig, bei verschiedenen Feldstärken einsetzt. Denn zu erwarten wäre ja, daß die Einsatzfeldstärke für die Stoßionisation eine ganz bestimmte sei, da sich der Charakter der zur Stoßionisation in überwiegender Menge in Betracht kommenden Moleküle durch die Durchschläge nicht verändert. Wendet man auf den Vorstrom die Beziehung von Fowler-Nordheim[1]) an, erhält man einen Anhaltspunkt für die Austrittsarbeit[2]) Elektrode—Flüssigkeit. Die Elektronenemission ist hier temperaturunabhängig. Legt man für die Nullpunktsenergie der Elektronen im Eisen 11 e-Volt[3]) zugrunde, so erhält man für die Austrittsarbeit φ an der noch reinen Elektrodenoberfläche $\varphi = 0{,}3$ e-Volt, nach drei Durchschlägen: $\varphi = 0{,}17$ e-Volt. Die theoretisch gefundenen Stromspannungskurven sind in Fig. 17 eingetragen.

Glimmen an feinen Spitzen unter Öl bei höheren Spannungen ist von A. Nikuradse[4]) beobachtet worden. Glimmen an Kugelkalotten wurde im Verlauf vorliegender Arbeit bei Messung der Durchschlagsspannung bei höheren Drucken mit relativ großer Intensität beobachtet. Die größere Intensität des Glimmens bei *höheren* Drucken ist ohne weiteres verständlich, da man bei erhöhtem Druck höhere Spannungen an die Probe legen kann. Von einer genauen Druckangabe ist abgesehen, da der Druck keinen unmittelbaren Einfluß auf die Entladungserscheinung nimmt, die mittelbare Wirkung ist die bereits erwähnte. Allen Hexanproben ist die Eigenschaft gemeinsam, daß Glimmen erst nach einigen Durchschlägen auftritt. An der zur Strommessung benutzten Probe war Glimmen nach sechs Durchschlägen zu beobachten, bei 9,45 kV wurde es eben sichtbar. Wegen der

---

[1]) F. Lüdi, ZS. f. Phys. **82**, 815, 1933. Berücksichtigung der Schottky-Korrektur L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 626, 1928. — [2]) Die Feldkorrektion ist nach Anm. 1, S. 350, eingeführt. — [3]) E. Rupp, Ann. d. Phys. **5**, 453, 1930. — [4]) A. Nikuradse, Arch. f. Elektrot. **22**, 301, 1929.

geringen Intensität des Glimmens ist nicht mehr zu sehen als ein Lichtschimmer an der positiven und negativen Elektrode. In Fig. 17 mit einem Pfeil angemerkt. Bei zunehmender Spannung erscheinen deutlich sichtbare *Glimmpunkte an der Kathode*, die bei einer Spannung von 12,3 kV eben erkennbar werden.

Bei höherer Spannung sind an der Anode schlanke *kegelförmige Gebilde* zu beobachten, die das Aussehen von Büschelentladungen haben. Die Büschelentladungen wechseln dauernd ihren Ansatzpunkt. Die Funkenentladung entwickelt sich hier so, daß die schlanken Kegel bis zur Kathode vorwachsen, und bei Berührung den Durchschlag herbeiführen, während sich die kathodischen Glimmpunkte nur wenig verstärken. Während der Durchschlag im II. und III. Gebiet der *U-p*-Kurve ein verschleierter Gasdurchschlag ist, ist es wahrscheinlich, daß dem Durchschlag im IV. Gebiet[1]) ein rein elektrischer Mechanismus zugrunde liegt; das hatte die geringe Druckabhängigkeit und die hohe Durchschlagsfeldstärke, die oft höher als die Stoßfestigkeit[2]) gemessen wurde, nahegelegt.

Für einen rein elektrischen Durchschlagsmechanismus spricht das Auftreten der Büschelentladung, die sich mit zunehmender Spannung kontinuierlich bis zum Durchschlag entwickelt. Auffällig ist, daß die Entladung erst nach einigen Durchschlägen sichtbar wird, in reinen noch undurchschlagenen Proben aber nicht beobachtet werden kann, auch an aufgerauhten Elektroden nicht. Dabei ändern die Durchschläge den Charakter der Stromspannungskurve nur in quantitativer Art, so daß man annehmen muß, daß mit dem Sichtbarwerden der Entladung kein neuer Stromleitungsvorgang und Durchschlagsmechanismus auftritt. Man wird wohl annehmen können, daß die Glimmerscheinung nach Durchschlägen nur deutlicher hervortritt, während sie in reinen Proben wahrscheinlich auch vorhanden ist, wegen der zu geringen Flächenhelligkeit aber nicht beobachtet werden konnte. Die Büschelentladung, die stets gut sichtbar ist, entwickelt sich in reinen Proben wahrscheinlich zu rasch, um in Erscheinung zu treten.

Die anodische und kathodische Entladung, in der Flüssigkeit, Büschel- und Glimmpunkte sind den Entladungserscheinungen in Luft sehr ähnlich, so daß die physikalischen Vorgänge, die zur Bildung einer Büschelglimmentladung in der Flüssigkeit führen, den physikalischen Vorgängen sehr

---

[1]) Bei welchem Druck das IV. Gebiet beginnt, ist nicht definierbar, den *U-p*-Kurven ist zu entnehmen, daß bei 2 bzw. 4 at das III. Gebiet aufhört, dann folgt ein Übergangsgebiet, während man von 15 at an sicher im IV. Gebiet ist. Das IV. Gebiet soll sich demnach von 15 at aufwärts erstrecken. — [2]) L. Inge u. A. Walther, l. c.

ähnlich sind, die zur Büschelglimmentladung in Gasen führen. Demnach wären die positiven Büschel eine Menge positiver Kanäle. Diese Kanäle entwickeln sich nach E. Marx[1]) und E. Uhlmann[2]) aus zufällig auftretenden Spitzen der positiven Raumladung an der Anode. Stößt an irgendeiner Stelle die Raumladung weiter in das Feld vor, so wird an dieser Stelle die Feldstärke erhöht sein; negative Träger, die von der Kathode her kommen, bewegen sich auf diese Stelle hin und ionisieren. Auf diese Weise kommt das Wachstum dieser Kanäle und in ihrer Gesamtheit der Büschel auch in Flüssigkeiten zustande.

XII. Zusammenfassung.

Abgesehen vom Bau eines geeigneten Hochspannungselektrometers und einer Schutzvorrichtung, ist auf die Reinigung der Flüssigkeitsproben, die zur Untersuchung gelangten, die nötige Sorgfalt verwendet worden.

1. Die Reinigung ist so durchgeführt, daß Feuchtigkeit, Staub, Sauerstoff in Lösung vermieden wurde. Eine Entgasung der Proben ist immer durchgeführt worden.

Als Treibgas diente bei den verschiedenen Umfüllungen usw. trockener Stickstoff (von flüssigem Stickstoff abgedampft), der, wegen des ihm zukommenden geringen Wasserdampf-Partialdruckes, auch als Trockenmittel verwendet wurde.

2. Die im Gebiet positiver Drucke bereits bekannte Druckabhängigkeit der Durchschlagsspannung setzt sich auch im Gebiet negativer Drucke fort, doch findet man hier Ergebnisse, die durch Extrapolation nicht zu erhalten sind. Die U-p-Kurve[3]) ist nach Druckgebieten eingeteilt worden, und zwar so, daß sich eine Analogie zur Einteilung der Stromspannungscharakteristik ergibt. Im II. Gebiet (hohe negative Drucke) ist der Druckkoeffizient der Durchschlagsspannung klein; im III. Gebiet ist der Druckkoeffizient der Durchschlagsspannung groß, es erstreckt sich von geringen negativen Drucken bis in das Gebiet positiver Drucke (bis 2 bzw. 4 at). Der Beginn des IV. Gebietes ist nicht gut erkennbar, von 15 at an scheint aber der für dieses Gebiet gültige Durchschlagsmechanismus allein vorzuliegen.

3. Die orthobare Durchschlagsspannung, also jene, die an einer Flüssigkeit gemessen wird, die sich unter ihrem eigenen Dampfdruck befindet, ist konstant, von der Temperatur bis 160° C unabhängig, darüber hinaus (Messungen sind bis über die kritische Temperatur ausgeführt) sind die Messungen nicht mehr zuverlässig.

---

[1]) E. Marx, Lichtbogenstromrichter. Berlin, Verlag Julius Springer. — [2]) E. Uhlmann, Elektrischer Durchschlag von Luft zwischen konzentrischen Zylindern. Dissertation Braunschweig, 1929. Arch. f. Elektrot. **23**, 323, 1930. — [3]) Die Druckabhängigkeit der Durchschlagsspannung.

4. Es ergab sich, daß die Druckabhängigkeit der Durchschlagsspannung temperaturunabhängig ist, falls man die Drucke auf den Dampfdruck bezieht. Aus Messungen, die sich auf den Gang der Durchschlagsspannung mit der Zahl der Durchschläge bezogen (Punkt 5), mußte man schließen, daß sich die Durchschlagsspannung bei Dampfdruck aus einer Spannung E und einer anderen, die sich aus Materialkonstante und Schichtdicke ergibt, zusammensetzt. Gleichung (2). Mit Hilfe dieser Gleichung sind auf Grund einer Tonometermessung die verschiedenen Abhängigkeiten der Durchschlagsspannung vom Druck (auf 0 bezogen), der Temperatur oder des Dampfdruckes und der Schlagweite abzuleiten.

5. Der Gang der Durchschlagsspannung mit der Zahl der Durchschläge muß, bevor Messungen vorgenommen werden können, abgeklungen sein, was durch Funkendurchschläge oder Formieren erreicht wurde. Der allgemeine Verlauf des Ganges wird durch eine Kurve dargestellt, die einen rasch ansteigenden Ast enthält, an den sich ein fallender Ast anschließt. In diesem allgemeinen Verlauf sind oft allein beobachtete Sonderformen enthalten. Das Ausmaß des Ganges (maximale und Endspannung) ließ sich bisher auch durch sorgfältig gleichmäßige Herstellung der Proben nicht bestimmen, so daß die Proben in diesem Sinne undefiniert blieben.

Die Beobachtung, daß der Gang

a) durch Neufüllung des Gefäßes mit reinem und entgastem Hexan nicht wesentlich beeinflußt wird, und

b) durch „kritische Spannungen", also ohne Funkenentladung, im Gebiet negativer Drucke hervorgebracht werden kann (auch durch Formieren, d. h. Anlegen von Spannung), berechtigen zu der Aussage, daß der Gang, wenigstens in Hexan, nicht durch Gasbildung (Zersetzung des Hexans beim Durchschlag) verursacht ist, sondern in einer Veränderung der Elektrodenoberfläche seine Ursache hat (auch Punkt 7).

6. Da im II. Gebiet, in dem der Gang in „kritischen Spannungen" erhalten wird, die Feldstärkenabhängigkeit der U-p-Kurve in eine Spannungsabhängigkeit übergeht und außerdem die Streuung entlang der U-p-Kurve gleich bleibt, geht der Gang mit seiner Streuung auf den Gang einer Spannungsgröße E zurück, die, wenn man das Vorangehende berücksichtigt, vom Zustand der Elektrodenobertläche abhängt.

7. Daß die Elektrodenoberfläche der Entstehungsort der Blasen ist, konnte nachgewiesen werden.

8. Der stetige Übergang der „kritischen Spannung" in Funkenspannung und der stetige Durchgang der U-p-Kurve durch den Dampfdruck berechtigen zu dem Schluß, daß auch bei positiven Drucken innerhalb des III. Gebietes Blasenbildung die Ursache des Durchschlages ist.

9. In gewissem Sinne andere Resultate erhält man in bezug auf das Aussehen der U-p-Kurve, falls der Druck bis zum Durchschlag variiert und die Spannung konstant gehalten wird (das umgekehrte Vorgehen ist das normale). Der Grund für die Verschiedenheit der Resultate wird im folgenden gesehen: Der Strom durch die Probe ist im Falle $U = \text{const}$ zeitlich konstant, da die Spannung bis zum Durchschlag längere Zeit an der Probe liegt. Die dynamische Stromspannungscharakteristik ist bereits in die statische übergegangen, so daß man Ausscheidungsgleichgewicht, damit einen gleichbleibenden Zustand der Elektrodenoberfläche vermuten kann.

10. Wird bei konstanter Spannung das Gebiet negativer Drucke abgetastet, während der Druck gleichmäßig vermindert wird, erhält man, besonders bei negativen Drucken, Gruppen kritischer Drucke (Austritt von Blasen). Mit wachsender Zahl der Versuche werden die Gruppen immer dichter besetzt. Es ist das Auftreten dreier solcher Gruppen festgestellt worden, weitere sind wahrscheinlich vorhanden.

Die Gesamtheit der Gruppen bilden Gruppenkurven (hintereinander liegende U-p-Kurven), sie treten besonders bei niedrigen Spannungen deutlich hervor, während man bei Verfolgung derselben zu höheren Spannungen bis ins Gebiet positiver Drucke bei Verwendung von Hexan auf Schwierigkeiten stößt. An Öl konnten die Gruppenkurven bis ins Gebiet positiver Drucke gemessen werden.

11. An Öl konnte man feststellen, daß das Auftreten von Druckunabhängigkeit und das weitere Verhalten der Durchschlagsfestigkeit in Abhängigkeit vom Druck auf den Einfluß der Gruppenkurven zurückzuführen ist. Die Durchschläge (variierte Spannung) bevorzugen nämlich, solange es sich um die ersten handelt, hohe Gruppenkurven, während die Durchschläge höherer Ordnung auf der untersten Gruppenkurve liegen. Da die höchste Gruppenkurve (hohe Durchschlagsspannung) in der Nähe des Dampfdruckes sehr schwach gekrümmt ist, erhält man Druckunabhängigkeit.

12. Bei der gleichen Spannung erfolgt in der Stromspannungscharakteristik der Übergang vom Vorstrom in den Strom des III. Gebietes, in der U-p-Kurve der Übergang vom II. zum III. Gebiet. Aus dieser qualitativen Feststellung kann man schließen, daß der Strom mit dem Durchschlag zusammenhängt, ohne theoretische quantitative Vorstellungen vom Zustandekommen des Durchschlages im III. Gebiet heranzuziehen.

13. Der Durchschlag im III. Gebiet kommt demnach so zustande, daß zunächst die Spannung E angelegt werden muß, um die Keime zur Blasenbildung zu erzeugen, während die Weiterentwicklung der Blasen

bis zum Funken bei entsprechender Spannung nur von dem um den Dampfdruck verminderten Druck auf die Elektrodenoberfläche abhängt. Wahrscheinlich kompensiert der Dampfdruck innerhalb der Keime den auf die Flüssigkeit ausgeübten Dampfdruck. Dabei ist die Frage offengelassen, welche Ursache die Keimbildung und die Weiterentwicklung der Blasen hat, ob es sich um einen thermischen Vorgang oder um die Ausscheidung von Gasen in derartigen Schichten diskreter Dicke handelt. Jedenfalls wird man wegen der Gruppenkurven eine Vorstellung zur Erklärung der Blasenbildung (Durchschlag) heranziehen müssen, die auf dem diskontinuierlichen Aufbau der Materie beruht.

14. Dem Durchschlag im IV. Gebiet liegt sehr wahrscheinlich ein rein elektrischer Durchschlagsmechanismus zugrunde, weil

a) in Hexan Büschelglimmentladung beobachtet wurde,

b) die Druckabhängigkeit der Durchschlagsspannung im IV. Gebiet sehr klein ist,

c) die Festigkeit (mit Gleichspannung bestimmt) oft größer gefunden wurde als jene mit Stoßspannung bestimmte.

15. Die Stromspannungscharakteristik, an einer der hier benutzten Proben festgestellt, hat sich durch zwei e-Funktionen darstellen lassen, wovon die eine dem Stoßionisationsstrom des III. Gebietes entspricht, die andere aber die Ladungsträger für die Stoßionisation im III. Gebiet liefert; vermutlich rührt dieser Vorstrom von autoelektrischer Entladung her. Die Möglichkeit eines derartigen Ursprunges ist diskutiert. (Als Austrittsarbeit an der Grenze Metall—Flüssigkeit ergab sich 0,3 e-Volt, in der reinen Probe 0,17 nach drei Durchschlägen.) Da der Vorstrom die Ladungsträger für den Stoßionisationsstrom des III. Gebietes liefert, fließen hier wegen der Ergiebigkeit des Vorstromes relativ beträchtliche Ströme (bis 0,1 mA.)

Herrn Professor Dr.-Ing. W. O. Schumann, auf dessen Veranlassung diese Arbeit im Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München durchgeführt wurde, danke ich für die wohlwollende Anregung und Förderung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich zu großem Dank verpflichtet, da sie mir durch Überlassung mehrerer Apparate die Ausführung der Arbeit ermöglichte.

Herrn Direktor A. Ferrant danke ich für seine großzügige Unterstützung beim Bau des Elektrometers.

Generelle Feldtheorie. VIII.

Autogeodätische Linien und Weltlinien.

Von **J. A. Schouten** und **J. Haantjes** in Delft.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. März 1934.)

Es wird gezeigt, daß es besser ist, die „autogeodätischen" Linien als Weltlinien aufzufassen an Stelle der in den vorigen Arbeiten dieser Serie verwendeten „induziertgeodätischen". Die Forderung: Gleichung Weltlinien ≡ Impulsenergiesatz läßt sich dann sowohl mit der Signatur $- - - - +$ in Einklang bringen als auch (unter Zulassung von Zusatzgliedern in der zweiten Maxwellschen Gleichung) mit der Symmetrieforderung.

Einleitung.

In G. F. III, G. F. IV und G. F. VI[1]) wurde gezeigt, daß sich ausgehend von einigen einfachen auf der Veblen-Hoffmannschen Idee der lokalen Quadrik beruhenden geometrischen Voraussetzungen eine projektive Differentialgeometrie festlegen läßt, die der Riemannschen in physikalischer Hinsicht überlegen ist. Die verschiedenen möglichen Theorien lassen sich durch zwei Konstanten p und q charakterisieren. Insbesondere gelang es, der Forderung zu genügen, daß die Gleichung der Weltlinien geladener Massenpunkte gleichzeitig den Impulsenergiesatz darstellt. Gerade diese Forderung führte nun, in Verbindung mit der selbstverständlichen Forderung, daß die geodätischen Linien die Weltlinien geladener Massenpunkte sind, zu einer merkwürdigen Diskrepanz. Man mußte entweder mit einem merkwürdigen isoliert liegenden Punkt der p, q-Ebene mit der unwahrscheinlichen Signatur $+ - - - - +$ fürlieb nehmen oder Zusatzglieder in der zweiten Maxwellschen Gleichung zulassen. Außerdem erwies sich die von Veblen und Hoffmann und neuerdings auch von Pauli bevorzugte symmetrische Geometrie als nicht mit dem obenerwähnten Impulsenergiesatz verträglich.

Diese Diskrepanz soll in der vorliegenden Arbeit aufgehoben werden. Es sind in der Literatur der fünfdimensionalen und projektiven Relativitätstheorien zwei verschiedene Arten von geodätischen Linien aufgetreten, solche, die wir hier *induziertgeodätisch* nennen wollen (weil durch die Quadrik „induziert") und die in G. F. III, bei Veblen und Hoffmann[2]),

[1]) G. F. III: J. A. Schouten u. D. v. Dantzig, Generelle Feldtheorie; ZS. f. Phys. **78**, 639–667, 1932. G. F. IV: J. A. Schouten, Zur generellen Feldtheorie; Ableitung des Impulsenergiestromprojektors aus einem Variationsprinzip; ebenda **81**, 129–138, 1933. G. F. VI: J. A. Schouten u. D. v. Dantzig, On projective connexions and their application to the general field-theory; Ann. of Math. **34**, 271–312, 1933. — [2]) O. Veblen u. B. Hoffmann, Phys. Rev. **36**, 810–822, 1930; O. Veblen, Ergebn. d. Math. II, 1, 73 S., 1933.

in G. F. VI und bei Pauli[1]) benutzt werden, und solche, die wir zur Unterscheidung *autogeodätisch* nennen und die aus den geodätischen Linien der von Th. Kaluza[2]), O. Klein[3]) und H. Mandel[4]) für die Relativitätstheorie nutzbar gemachten fünfdimensionalen Riemannschen Geometrie hervorgehen, sobald man diese Geometrie projektiv deutet. Zunächst erschienen die induziertgeodätischen Linien als die in der projektiven Theorie geometrisch einfacheren. Wie wir hier zeigen wollen, kann man nun aber in bezug auf Zusammenhänge und die ihnen zugeordneten Übertragungen einen allgemeineren Standpunkt einnehmen, von dem aus die beiden Arten von Übertragungen, die den zwei verschiedenen Arten von geodätischen Linien zugrunde liegen, nur als Spezialfälle des Begriffs „Übertragung in bezug auf einen Punkt des Lokalraumes" erscheinen. Von diesem Standpunkte betrachtet haben dann die autogeodätischen Linien den Vorzug der größeren Einfachheit, da sie nur vom Zusammenhang abhängen und unabhängig sind von einer eventuell vorhandenen lokalen Quadrik. Merkwürdigerweise zeigen sich die autogeodätischen Linien nun auch physikalisch überlegen, da bei ihrer Verwendung die Punkte der γ, q-Ebene, die dem Impulsenergiesatz genügen, auf einer Geraden liegen, die ganz in dem Teile mit der Signatur $- - - - - +$ verläuft und auch den die symmetrische Geometrie charakterisierenden Punkt enthält. Dazu gesellt sich noch der Vorteil, daß sich die Anzahl der einzuführenden geometrischen Forderungen von vier auf zwei reduziert, indem zwei physikalisch durchaus nicht von vornherein plausible Forderungen, die bei Verwendung der induziertgeodätischen Linien extra postuliert werden mußten, jetzt notwendige Folgerung der anderen werden. Drei physikalische Forderungen legen sodann die Geometrie fest bis auf die Wahl der Konstanten p und q und führen zur Beziehung $p + q = 2$. Vollständige Festlegung kann geschehen mittels drei weiterer physikalischer Forderungen. Wir geben hier eine Übersicht.

I. Quadrik invariant; II. Induzierte Übertragung = Riemannsche; III. Autogeodätische Linien = Weltlinien; IV. Impulsenergiepunktsatz; V. $P_{\mu\lambda}$ und $Q_{u\lambda}$ bis auf konst. Faktoren = elektromagnetischer Bivektor:	$p + q = 2$ Festlegung der Geometrie bis auf die Wahl von p und q.

[1]) W. Pauli, Ann. d. Phys. (5) **18**, 305–372, 1933. — [2]) Th. Kaluza, Berliner Sitzungsber. 1921, S. 966–972, Nr. 54. — [3]) O. Klein, ZS. f. Phys. **37**, 895–906, 1926; **46**, 188–208, 1927. — [4]) ZS. f. Phys. **39**, 136–145, 1926; **45**, 285–306, 1927; **49**, 697–704, 1928; **54**, 564–566, 1929; **56**, 838–844, 1929; **60**, 782–794, 1930.

VI. Variationsprinzip mit N ergibt Feldgleichungen der Graviation und zweite Maxwellsche Gleichung ohne Stromterm:

$$k^2 (q^2 - 2pq + 2p) = -q^2 \frac{\varkappa}{2}; \quad q \neq 0,$$

$\varkappa$ = Gravitationskonstante.

VII. M praktisch reell:

$$p - 2q = 0 \qquad \text{oder} \qquad k^2 < 0.$$

VIII. Variationsprinzip mit $M + N$ ergibt Feldgleichungen der Gravitation und zweite Maxwellsche Gleichung mit Stromterm *ohne* Zusatzglieder:

$$p - 2q = 0.$$

Die Physiker mögen entscheiden, ob sie die Forderung VIII hinzunehmen oder sich mit den Zusatzgliedern in der Maxwellschen Gleichung abfinden wollen. Jedenfalls liegen die drei Punkte P, $(p - 2q = 0)$, Q, (Symmetrie, Veblen und Hoffmann, Pauli) und R, (Einstein und Mayer) jetzt auf der durch den Impulsenergiepunktsatz geforderten Geraden $p + q = 2$ (vgl. Fig. 1).

§ 1. *Geodätische Linien.*

Ist ein projektiver *Zusammenhang* gegeben mittels der Parameter $\Pi^{\nu}_{\lambda\mu}$, so ist dadurch der kovariante *Differentialquotient* bestimmt, z. B.:

$$\nabla_\mu v^\nu = \partial_\mu v^\nu + \Pi^{\nu}_{\lambda\mu} v^\lambda \quad (\varkappa, \mu, \ldots, \tau = 0, 1, \ldots, n), \tag{1, 1}$$

aber im allgemeinen noch kein kovariantes *Differential* und also keine *Übertragung*, die durch Nullsetzen dieses Differentials zustande käme. Dies liegt daran, daß sich die $\mathrm{d}x^\nu$ zwar bei der Gruppe $\mathfrak{H}_{n+1}$ richtig wie ein kontravarianter Punkt transformieren[1]), nicht aber bei der Gruppe der Punkttransformationen $\mathfrak{T}$: $({}'x^\nu = \varrho x^\nu)$

$$\mathrm{d}' x^\nu = \varrho (\mathrm{d}x^\nu + x^\nu \mathrm{d} \log \varrho). \tag{1, 2}$$

Der Ausdruck $\mathrm{d}x^\mu \nabla_\mu v^\nu$ ist also im allgemeinen kein kontravarianter Punkt und führt somit, gleich Null gesetzt, nicht zu einer invarianten Gleichung.

Ist außerdem in jedem Lokalraum eine nicht degenerierte Quadrik festgelegt (von der die $\Pi^{\nu}_{\lambda\mu}$ eventuell abhängen können), die der Gleichung

$$G_{\lambda\mu} x^\lambda x^\mu = -\omega^2; \quad \omega^2 \neq 0 \tag{1, 3}$$

[1]) G. F. III, S. 644; G. F. VI, S. 275.

genügt und also nicht durch den Kontaktpunkt x^ν geht, so kann man folgendermaßen zu einem kovarianten Differential und damit zu einer Übertragung gelangen. Die Hyperebene von

$$x_\lambda = G_{\lambda\nu} x^\nu \tag{1, 4}$$

stellt das Unendliche des Lokalraumes dar, jeder Punkt dieser Hyperebene ist also als freier Vektor aufzufassen (Möbius). Der Einheitsprojektor läßt sich in zwei Teile zerlegen:

$$\mathcal{A}^\nu_\lambda = A^\nu_\lambda - q_\lambda q^\nu; \quad q^\nu = \omega^{-1} x^\nu, \tag{1, 5}$$

und jeder Punkt v^ν läßt sich zerlegen in einen Vektor[1]) und ein Vielfaches des Kontaktpunktes

$$v^\nu = A^\nu_\lambda v^\lambda - (q_\lambda v^\lambda) q^\nu. \tag{1, 6}$$

Dieselbe Zerlegung läßt sich aber anwenden auf $\mathrm{d}x^\nu$:

$$\mathrm{d}x^\nu = A^\nu_\lambda \mathrm{d}x^\lambda - (q_\lambda \mathrm{d}x^\lambda) q^\nu, \tag{1, 7}$$

und dabei stellt sich heraus, daß jetzt

$$\mathrm{d}' x^\nu = A^\nu_\lambda \mathrm{d}x^\lambda \tag{1, 8}$$

ein Vektor ist, d. h. sich auch bei $\mathfrak{F}$ richtig transformiert:

$$\mathrm{d}'' x^\nu = A^\nu_\lambda \varrho (\mathrm{d}x^\lambda + x^\lambda \mathrm{d} \log \varrho) = \varrho \, \mathrm{d}' x^\nu. \tag{1, 9}$$

(Natürlich ist dementsprechend $q_\lambda \mathrm{d}x^\lambda$ kein Skalar!). Geometrisch ist $\mathrm{d}' x^\nu$ der Schnittpunkt der durch die Richtung von x^ν nach $x^\nu + \mathrm{d}x^\nu$ im Lokalraum bestimmten Geraden mit der Hyperebene von x_λ. Mit Hilfe von $\mathrm{d}' x^\nu$ läßt sich jetzt ein kovariantes Differential definieren

$$\delta v^\nu = \mathrm{d}' x^\mu \nabla_\mu v^\nu, \tag{1, 10}$$

und Nullsetzen dieses Differentials ergibt eine Übertragung. Die geodätischen Linien, die zu dieser Übertragung gehören, sind definiert durch die Gleichung

$$\mathrm{d}' x^\mu \nabla_\mu p^\nu = 0, \tag{1, 11}$$

wo p^ν ein Punkt im Lokalraum ist und $\mathrm{d}' x^\nu$ der Schnittpunkt der Geraden von x^ν nach p^ν mit der Hyperebene von x_λ. Die geodätische Linie kommt also zustande, indem man in einem Punkt $\underset{0}{x}{}^\nu$ anfängt und p^ν im Lokalraum irgendwie wählt, sodann in der Richtung von $\underset{0}{x}{}^\nu$ nach p^ν zu

[1]) Wir erinnern daran, daß stets ein Affinor entsteht, wenn ein Projektor über alle Indizes mit A^ν_λ überschoben wird.

einem Punkte $\overset{0}{x}{}^{\nu} + \mathrm{d}x^{\nu}$ fortschreitet und den Punkt p^{ν} dabei gemäß (1, 11) nach dem zu $\overset{0}{x}{}^{\nu} + \mathrm{d}x^{\nu}$ gehörigen Lokalraum überträgt. Werden funktionentheoretische Schwierigkeiten ausgeschlossen, so läßt sich dieser Prozeß ad infinitum fortsetzen. Das Verfahren beruht auf einem Kunstgriff, der darin besteht, daß man das Objekt $\mathrm{d}x^{\nu}$, das kein kontravarianter Punkt ist (wegen der falschen Transformation bei $\mathfrak{F}$) und also auch im Lokalraum keinen bestimmten Punkt festlegt, sondern bloß eine durch x^{ν} gehende Gerade, irgendwie durch einen bestimmten Punkt dieser Geraden ersetzt. Daß dazu gerade der Schnittpunkt mit der Hyperebene von x_{λ} gewählt wird, ist nebensächlich und mutet sogar etwas künstlich an, da die Methode bei einer Übertragung, die nicht mit einer Quadrik zusammenhängt, versagt. Es genügt aber, *irgendeinen Punkt* der durch $\mathrm{d}x^{\nu}$ bestimmten Geraden festzulegen, und da ist nun wohl ein Punkt besonders ausgezeichnet, nämlich *der Punkt p^{ν} selbst*.

Sind im Lokalraum von $\overset{0}{x}{}^{\nu}$ auf einer Geraden durch $\overset{0}{x}{}^{\nu}$ ein Punkt p^{ν} und ein Punkt v^{ν} gegeben, die nicht mit $\overset{0}{x}{}^{\nu}$ zusammenfallen, so wollen wir sagen, daß v^{ν} *in bezug auf* p^{ν} *nach* $\overset{0}{x}{}^{\nu} + \mathrm{d}\overset{0}{x}{}^{\nu}$ *übertragen* wird, wenn

$$p^{\mu} \nabla_{\mu} v^{\nu} = 0 \tag{1, 12}$$

ist. Tatsächlich legt diese Gleichung $\mathrm{d}v^{\nu}$ fest. Denn jedes $\mathrm{d}x^{\nu}$ läßt sich schreiben

$$\mathrm{d}x^{\nu} = \varepsilon x^{\nu} + \eta p^{\nu}, \tag{1, 13}$$

wo ε und η *vollständig bestimmte* infinitesimale Koeffizienten sind, die allerdings keine Skalare sind, sondern sich bei $\mathfrak{F}$ irgendwie transformieren. Daraus folgt aber (v^{ν} hat den Grad 1):

$$\begin{aligned} \mathrm{d}v^{\nu} = \mathrm{d}x^{\mu}\partial_{\mu} v^{\nu} &= (\varepsilon x^{\mu} + \eta p^{\mu})\,\partial_{\mu} v^{\nu} \\ &= \varepsilon v^{\nu} + \eta p^{\mu} \nabla_{\mu} v^{\nu} - \eta p^{\mu} \Pi^{\nu}_{\lambda\mu} v^{\lambda} \\ &= \varepsilon v^{\nu} - \eta p^{\mu} v^{\lambda} \Pi^{\nu}_{\lambda\mu}. \end{aligned} \tag{1, 14}$$

Die Gleichung

$$p^{\mu} \nabla_{\mu} p^{\nu} = 0 \tag{1, 15}$$

bestimmt also die Übertragung von p^{ν} *in bezug auf sich selbst*. Sie hängt nur von den $\Pi^{\nu}_{\lambda\mu}$ und nicht noch extra von einer eventuell vorhandenen Quadrik ab. Auch diese Gleichung legt geodätische Linien fest. Zur Unterscheidung wollen wir die durch (1, 15) bestimmten geodätischen Linien *autogeodätisch* nennen, die durch (1, 11) dagegen, die erst durch die Quadrik induziert werden, *induziertgeodätisch*.

§ 2. *Die zwei geometrischen Forderungen.*

Es sei daran erinnert, daß sich aus den $\Pi^{\nu}_{\lambda\mu}$ drei Projektoren ableiten lassen:

$$\left.\begin{aligned} P^{\nu}_{\cdot\lambda} &\overset{h}{=} \mathcal{A}^{\nu}_{\lambda} + \Pi^{\nu}_{\lambda\mu}\, x^{\mu}, \\ Q^{\nu}_{\cdot\lambda} &\overset{h}{=} \mathcal{A}^{\nu}_{\lambda} + \Pi^{\nu}_{\mu\lambda}\, x^{\mu}, \\ S^{\cdot\cdot\nu}_{\lambda\mu} &\overset{h}{=} \Pi^{\nu}_{[\lambda\mu]}{}^{1}), \end{aligned}\right\} \qquad (2,1)$$

und daß es außerdem einen von jeder Übertragung unabhängigen Bivektor gibt:

$$q_{\mu\lambda} \overset{h}{=} \partial_{[\mu} q_{\lambda]}; \quad x^{\mu} q_{\mu\lambda} = 0. \qquad (2,2)$$

Wir nehmen jetzt $n = 4$ und stellen nacheinander die verschiedenen Forderungen auf, die zur Geometrie der projektiven Relativitätstheorie führen:

I. *Die Quadrik soll invariant sein bei Übertragung in bezug auf jeden beliebigen Punkt* p^{ν}.

Da wir projektive Geometrie treiben, kommt es nicht auf einen Proportionalitätsfaktor an und es soll also für jede Wahl von p^{ν} gelten

$$p^{\mu} \nabla_{\mu} G_{\lambda\varkappa} :: G_{\lambda\varkappa} \quad (:: = \text{proportional zu}), \qquad (2,3)$$

und dies ist dann und nur dann möglich, wenn

$$\nabla_{\mu} G_{\lambda\varkappa} = s_{\mu} G_{\lambda\varkappa}, \qquad (2,4)$$

wo s_{μ} ein näher zu bestimmender kovarianter Punkt ist. Aus (2, 4) folgt

$$x^{\mu}\, \partial_{\mu} G_{\lambda\varkappa} - x^{\mu}\, \Pi^{\varrho}_{\lambda\mu} G_{\varrho\varkappa} - x^{\mu}\, \Pi^{\varrho}_{\varkappa\mu} G_{\lambda\varrho} = x^{\mu}\, s_{\mu} G_{\lambda\varkappa} \qquad (2,5)$$

oder

$$-2 G_{\lambda\varkappa} - P^{\varrho}_{\cdot\lambda} G_{\varrho\varkappa} + G_{\lambda\varkappa} - P^{\varrho}_{\cdot\varkappa} G_{\varrho\lambda} + G_{\lambda\varkappa} = x^{\mu} s_{\mu} G_{\lambda\varkappa}, \qquad (2,6)$$

so daß

$$P_{(\lambda\varkappa)} = -\tfrac{1}{2} s\, \omega\, G_{\lambda\varkappa}; \quad s = s_{\mu} q^{\mu}. \qquad (2,7)$$

Aus (1, 3), (2, 4) und $\nabla_{\mu} x^{\nu} = Q^{\nu}_{\cdot\mu}$ leitet man ab

$$q^{\lambda} Q_{\lambda\mu} = \tfrac{1}{2}\, \omega\, s_{\mu}. \qquad (2,8)$$

Zur Aufstellung der zweiten Bedingung bemerken wir, daß die eindeutige Zerlegung eines kontravarianten Punktes in einen kontravarianten Vektor und ein Vielfaches von x^{ν} mit Hilfe von A^{ν}_{λ} die Definition einer neuen kovarianten Ableitung ermöglicht, die, auf Affinoren angewandt, stets

---

[1]) $\overset{h}{=}$ bedeutet, daß die Gleichung nur in bezug auf holonome Bezugssysteme gilt.

wieder zu Affinoren führt. In der Tat, ist v^ν ein Vektor (d. h. ist $v^\nu = A^\nu_\lambda v^\lambda$), so ist durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \overset{A}{\nabla}_\mu v^\nu &= A^{\varrho\nu}_{\mu\tau} \nabla_\varrho v^\tau, \\ \overset{A}{\nabla}_\mu q^\nu &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{2, 9}$$

eine solche Ableitung eindeutig festgelegt. Wir nennen diese die *induzierte* Ableitung.

Mittels A^ν_λ läßt sich aus dem Projektor $G_{\lambda\varkappa}$ ein *Tensor* $g_{\lambda\varkappa}$ ableiten:

$$g_{\lambda\varkappa} = A^{\varrho\sigma}_{\lambda\varkappa} G_{\varrho\sigma} = G_{\lambda\varkappa} + \omega^{-2} x_\lambda x_\varkappa, \tag{2, 10}$$

der den Rang 4 hat und eine Maßbestimmung für die *Vektoren* sowie eine Riemannsche Geometrie in der H_4 festlegt. Diese Riemannsche Geometrie hat natürlich ebenfalls eine kovariante Ableitung für Vektoren, die sich auch in projektiven Koordinaten schreiben läßt, und deren Parameter bzw. Differentiationssymbol wir mit $\overset{R}{\Pi}{}^\nu_{\lambda\mu}$ bzw. $\overset{R}{\nabla}_\mu$ bezeichnen wollen. Sie ist dann festgelegt durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \overset{R}{\nabla}_\mu g_{\lambda\varkappa} &= 0, \\ A^{\varrho\sigma\nu}_{\lambda\mu\tau} \overset{R}{\Pi}{}^\tau_{[\varrho\sigma]} &\overset{h}{=} 0, \\ \overset{R}{\nabla}_\mu q^\nu &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{2, 11}$$

aus welchen folgt

$$\overset{R}{\Pi}{}^\nu_{\lambda\mu} \overset{h}{=} \left\{ \begin{matrix} \nu \\ \lambda\,\mu \end{matrix} \right\} + q_{\lambda\mu} q^\nu - q^\nu{}_{.\lambda} q_\mu - q^\nu{}_{.\mu} q_\lambda, \tag{2, 12}$$

wo

$$\left\{ \begin{matrix} \nu \\ \lambda\,\mu \end{matrix} \right\} = \tfrac{1}{2} G^{\nu\tau} \{ \partial_\lambda G_{\mu\tau} + \partial_\mu G_{\lambda\tau} - \partial_\tau G_{\mu\lambda} \}. \tag{2, 13}$$

Es ergibt sich also, *daß die gewöhnliche Riemannsche Übertragung in bezug auf $g_{\lambda\varkappa}$ in homogenen Koordinaten dann und nur dann symmetrisch ist, wenn $q_{\mu\lambda}$ verschwindet*:

$$\overset{R}{S}{}^\nu_{\lambda\mu} = q_{\lambda\mu} q^\nu \text{ [1]}. \tag{2, 14}$$

Wir stellen jetzt die zweite Bedingung auf:

II. *Die induzierte kovariante Ableitung für Vektoren ist mit der zu $g_{\lambda\varkappa}$ gehörigen Riemannschen Ableitung identisch.*

---

[1]) Man kann beweisen, daß es nicht möglich ist, Symmetrie der Riemannschen Übertragung in projektiven Koordinaten durch Ersetzen der zusätzlichen Bedingung $\overset{R}{\nabla}_\mu q^\nu = 0$ durch irgendeine andere Bedingung zu erzwingen.

Aus dieser Bedingung folgt erstens

$$0 = \overset{R}{\nabla}_\mu g_{\lambda\varkappa} = \overset{A}{\nabla}_\mu g_{\lambda\varkappa} = A^{\tau\sigma\varrho}_{\mu\lambda\varkappa} \nabla_\tau g_{\sigma\varrho}$$
$$= A^{\tau\sigma\varrho}_{\mu\lambda\varkappa} \nabla_\tau (G_{\sigma\varrho} + \omega^{-2} x_\sigma x_\varrho) = A^{\tau}_{\mu} s_\tau g_{\lambda\varkappa}, \qquad (2, 15)$$

d. h. der Vektorteil von s_λ verschwindet:

$$s_\lambda = -s q_\lambda, \qquad (2, 16)$$

und zweitens, nach kurzer Rechnung

$$S'^{\cdot\cdot\nu}_{\lambda\,\mu} = A^{\varrho\sigma\nu}_{\lambda\mu\tau} S^{\cdot\cdot\tau}_{\varrho\,\sigma} = 0. \qquad (2, 17)$$

Es folgen jetzt zwei physikalische Bedingungen:

III. *Die autogeodätischen Linien sind die Weltlinien der geladenen Massenteilchen.*

IV. *Der in der Gleichung der geodätischen Linien auftretende Punkt p^ν unterscheidet sich nur um einen additiven Gradienten von dem totalen (kinetischen + potentiellen) Impulsenergievektor der gewöhnlichen Relativitätstheorie*

$$m i^\nu + \frac{e}{c} \varphi^\nu, \qquad (2, 18)$$

m = Masse; e = Ladung,

$\frac{1}{c} i^\nu = \frac{\mathrm{d}' x^\nu}{\mathrm{d}\tau}$ = Vierergeschwindigkeit,

φ^ν = Vierervektor des Potentials,

so daß p^ν als totaler (vollständig bestimmter) Impulsenergiepunkt aufzufassen ist und die Gleichung der Bahnkurven gleichzeitig die kovariante Konstanz des Impulsenergiepunktes p^ν zum Ausdruck bringt.

Aus diesen Bedingungen folgt nach einer ziemlich langen Rechnung, die aber genau so verläuft, wie in G. F. VI[1]):

$$s_\mu = 0, \qquad (2, 19)$$

$$P_{\mu\lambda} = P_{[\mu\lambda]} = \text{Bivektor, d. h. } x^u P_{\mu\lambda} = 0, \qquad (2, 20)$$

$$Q_{\mu\lambda} = Q_{[\mu\lambda]} = \text{Bivektor, d. h. } x^u Q_{\mu\lambda} = 0, \qquad (2, 21)$$

$$\frac{k}{c} F_{\mu\lambda} = -\omega^{-1}(P_{\mu\lambda} + Q_{\mu\lambda}) = 2 q_{\mu\lambda};\ k = \text{const} \qquad (2, 22)$$

($F_{\mu\lambda}$ = elektromagnetischer Bivektor),

$$p^\nu = m i^\nu + \frac{e}{k} q^\nu; \quad \frac{e}{k} q^\nu - \frac{e}{c} \varphi^\nu = \text{Gradient}. \qquad (2, 23)$$

[1]) Wir setzen hier zunächst wie dort als Signatur der Raumzeitwelt $+++-$ voraus.

Vergleicht man diese Resultate mit denen, die sich bei Verwendung der induziertgeodätischen Linien statt der autogeodätischen in der dritten Bedingung ergaben, Resultate, die in G. F. III angewandt und in G. F. VI ausführlich abgeleitet wurden, so stellt sich folgendes heraus:

1. Aus I bis IV ergibt sich:

a) Ist v^ν ein Vektor, so ist auch $x^\mu \nabla_\mu v^\nu$ ein Vektor.

b) Ist v^ν ein beliebiger Punkt, so liegt $x^\mu \nabla_\mu v^\nu$ auf der Polarhyperebene von v^ν in bezug auf die Quadrik.

Diese beiden Eigenschaften, die sich hier von selbst als *Folgerungen* ergeben, und vom physikalischen Standpunkte durchaus nicht von vornherein plausibel erscheinen, mußten bei Verwendung der induziertgeodätischen Linien extra als *Forderungen* eingeführt werden.

2. Statt der Gleichung

$$\frac{k}{c} F_{\mu\lambda} = 2 q_{\mu\lambda} = -\omega^{-1}(P_{\mu\lambda} + Q_{\mu\lambda}), \tag{2, 24}$$

entstand bei Verwendung der induziertgeodätischen Linien und unter den genannten zusätzlichen Bedingungen

$$\frac{k}{c} F_{\mu\lambda} = 2 q_{\mu\lambda} = -\omega^{-1} Q_{\mu\lambda}; \tag{2, 25}$$

es stellte sich aber ebenfalls heraus, daß $P_{\mu\lambda}$ und $Q_{\mu\lambda}$ Bivektoren sind.

Da es physikalisch außer dem elektromagnetischen keinen Bivektor zu geben scheint, liegt die nächste physikalische Bedingung nahe.

V. *$P_{\mu\lambda}$ und $Q_{\mu\lambda}$ unterscheiden sich von $q_{\mu\lambda}$ nur um einen konstanten Zahlenfaktor*

$$\left.\begin{aligned} P_{\mu\lambda} &= -p\omega\, q_{\mu\lambda}; \quad q_{\mu\lambda} = \partial_{[\mu} q_{\lambda]}, \\ Q_{\mu\lambda} &= -q\omega\, q_{\mu\lambda}, \end{aligned}\right\} \tag{2, 26}$$

woraus für unseren Fall folgt

$$p + q = 2 \tag{2, 27}$$

und für den in G. F. III und G. F. VI betrachteten

$$q = 2\,^{1}). \tag{2, 28}$$

---

[1]) Legt man der Definition der geodätischen Linien irgendeinen anderen auf der durch $\mathrm{d}x^\nu$ bestimmten Geraden liegenden Punkt $\frac{1}{c} i^\nu + \lambda q^\nu$ zugrunde, so ergibt sich $q + \lambda \frac{k m c}{e} p = 2$. Diese Gleichung gibt dann und nur dann ein von der Lage von p^ν unabhängiges Resultat, wenn λ gleich $e/k m c$ ist, multipliziert mit einer ein für allemal gegebenen numerischen Konstanten. Für $\lambda = e/k m c$ ergibt sich unser Fall, für $\lambda = 0$ der Fall von G. F. III und G. F. VI.

Die $\Pi^{\nu}_{\mu\lambda}$ lassen sich jetzt in $G_{\mu\lambda}$ und $q_{\mu\lambda}$ ausdrücken:

$$\left.\begin{aligned} \Pi^{\nu}_{\lambda\mu} &= \tfrac{1}{2} G^{\nu\tau}\{\partial_\mu G_{\lambda\tau} + \partial_\lambda G_{\mu\tau} - \partial_\tau G_{\mu\lambda}\} \\ &\quad + (1-q)\, q_{\lambda\mu} q^{\nu} - (1-p)\, q^{\nu}_{.\lambda} q_{\mu} - (1-q)\, q^{\nu}_{.\mu} q_{\lambda}, \\ S_{\lambda\mu}^{\ \ \nu} &= (1-q)\, q_{\lambda\mu} q^{\nu} + (p-q)\, q^{\nu}_{.[\lambda} q_{\mu]}. \end{aligned}\right\} \quad (2,29)$$

Der Zusammenhang ist also dann und nur dann symmetrisch, wenn $p = q = 1$. Für $p = q = 0$ geht sie in die Riemannsche Übertragung über. Der symmetrische Fall läßt sich als eine Riemannsche Geometrie in einem fünfdimensionalen Hilfsraum deuten und es ergibt sich dadurch die Möglichkeit, die fünfdimensionale Relativitätstheorie von Kaluza und anderen projektiv zu deuten.

Es ist jetzt noch zu fordern, daß alle Feldgleichungen aus einem einzigen Variationsprinzip unter Verwendung der denkbar einfachsten Invariante als Weltfunktion genommen werden können. Nun ist die skalare Krümmung:

$$N = G^{\mu\lambda} N_{\nu\mu\ \ \lambda}^{\ \ \ \ \nu} = -2 G^{\mu\lambda}\{\partial_{[\nu} \Pi^{\nu}_{|\lambda|\mu]} + \Pi^{\nu}_{\varrho[\nu} \Pi^{\varrho}_{|\lambda|\mu]}\} \quad (2,30)$$

die einfachste Differentialinvariante des Zusammenhangs und wir fordern also:

VI. *Gravitationsgleichungen und zweite Maxwellsche Gleichung*[1]) *(ohne Stromterm) ergeben sich aus der Variationsgleichung*

$$\delta \int N \mathfrak{G}^{1/2} dx^0 dx^1 \cdots dx^4 = 0. \quad (2,31)$$

In G. F. VI wurde gezeigt, daß diese Forderung dann und nur dann erfüllt ist, wenn entweder

$$\left.\begin{aligned} &\omega^2 > 0; \quad r^2 = q^2 - 2pq + 2p < 0; \quad q \neq 0; \\ &k = \frac{q}{\sqrt{-r^2}} \sqrt{\frac{\varkappa}{2}}; \quad \varkappa = \text{Gravitationskonstante} \end{aligned}\right\} \quad (2,32)$$

oder

$$\omega^2 < 0; \quad r^2 - 2pq + 2p > 0; \quad q \neq 0; \quad k = \frac{q}{r} \sqrt{\frac{-\varkappa}{2}}. \quad (2,33)$$

Wie man sieht, ist ωk stets reell.

Den Stromterm bekommt man bekanntlich, indem man von der Diracschen Gleichung ausgeht, die in projektiven Koordinaten lautet:

$$\alpha^{\mu}\left(\frac{h}{i} \overset{R}{V}_{\mu} - \frac{e}{c} \varphi_{\mu} + mc i q_{\mu}\right) \psi = 0, \quad (2,34)$$

[1]) Die erste Maxwellsche Gleichung folgt schon aus (2, 22).

den Ausdruck

$$\overset{R}{M} = \frac{2\varkappa}{c}\,\bar{\psi}\,\eta\,\alpha^{\mu}\left(\frac{h}{i}\overset{R}{\nabla}_{\mu} - \frac{e}{c}\,\varphi_{\mu} + mci q_{\mu}\right)\psi \qquad (2,35)$$

bildet, und $\overset{R}{M} + N$ als Weltfunktion einführt. Dies gelingt, wie Weyl betont hat, nur deswegen, weil $\overset{R}{M}$ „praktisch reell", d. h. sein Imaginärteil eine Divergenz ist. Der Operator $\overset{R}{\nabla}_{\mu}$ ist nun unserer Geometrie nicht angepaßt, es entsteht also die Frage, ob er nicht durch ∇_{μ} zu ersetzen wäre. Da ist dann zu allererst folgender Forderung zu genügen:

VII. *Der Skalar*

$$M = \frac{2\varkappa}{c}\,\bar{\psi}\,\eta\,\alpha^{\mu}\left(\frac{h}{i}\nabla_{\mu} - \frac{e}{c}\,\varphi_{\mu} + mci q_{\mu}\right)\psi \qquad (2,36)$$

ist praktisch reell.

In G. F. IV[1]) ist gezeigt, daß diese Forderung dann und nur dann erfüllt ist, wenn entweder

$$p - 2q = 0 \qquad (2,37\,a)$$

oder

$$k = \text{rein imaginär (also auch } \omega \text{ rein imaginär)}. \qquad (2,37\,b)$$

Praktische Reellität vorausgesetzt, läßt sich $M + N$ als Weltfunktion verwenden. Stellen wir jetzt die Forderung

---

[1]) Es soll hier die Gelegenheit benutzt werden, eine kleine Inkonsequenz in G. F. IV zu berichtigen. Es ist dort nämlich nicht überall berücksichtigt, daß man bis zum Schluß die Wahl von q offenhalten und nicht gleich $q = 2$ setzen soll. Infolgedessen ist in (1, 1) und (1, 2), S. 131 $\frac{e}{k}$ durch $\frac{q}{2}\frac{e}{k}$ zu ersetzen. Infolgedessen wird der Grad von Ψ (G. F. III, S. 662) statt $-\frac{eiw}{hk}$ jetzt $-\frac{q}{2}\frac{eiw}{hk}$, und infolgedessen wird $\overset{R}{\nabla}_{0}\Psi = -\frac{q}{2}\frac{ei}{hk}\Psi$ statt $-\frac{ei}{hk}\Psi$. Die linke Seite von (1, 5) ist zur Bildung der Weltfunktion mit $2\frac{k}{c}\overset{(v)}{\mathfrak{e}}\bar{\Psi}\eta$ statt mit $q\frac{k}{c}\overset{(v)}{\mathfrak{e}}\bar{\Psi}\eta$ zu multiplizieren und auch in (1, 7) und (1, 9) ist der erste Faktor q durch 2 zu ersetzen. Infolgedessen fällt der Faktor $q/2$ im ersten Term rechts in (2, 9), in (2, 10) und im dritten Term links von (2, 15) fort und ist der Faktor 4 im Nenner von (2, 9), (2, 10), (2, 15), (2, 16) und (2, 18) durch $2q$ zu ersetzen. Schließlich fällt im zweiten Term rechts in (2, 21) ein Faktor $2/q$ fort. An dem Resultat, niedergelegt in den Gleichungen (2, 15) und (2, 16) ändert sich aber nichts. Diese Berichtigungen werden wichtig, wenn tatsächlich die Bedingung $p + q = 2$ den Vorzug vor $q = 2$ bekommt.

VIII. *Bei Verwendung von $M + N$ entstehen genau die Feldgleichungen der Gravitation und die Maxwellschen Gleichungen mit Stromterm ohne irgendwelche Zusatzglieder.*

In G. F. VI wurde bewiesen, daß diese Forderung dann und nur dann erfüllt ist, wenn $p - 2q = 0$ ist. Im anderen Falle kommt im Stromterm der zweiten Maxwellschen Gleichung ein (infolge des Auftretens eines Faktors $\sqrt{\varkappa}$) außerordentlich kleines, $p - 2q$ als Faktor enthaltendes, Zusatzglied.

Die verschiedenen Möglichkeiten sind in Fig. 1 ersichtlich. Von der p, q-Ebene sind die Punkte auf der Hyperbel und auf der Geraden $q = 0$

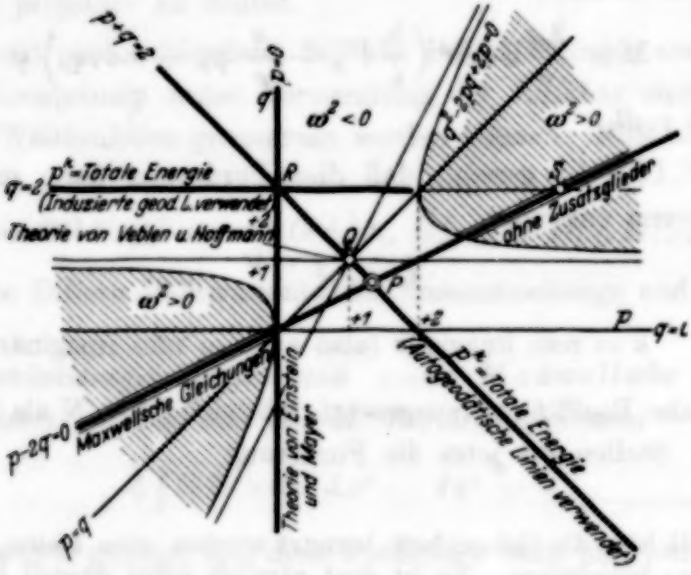


Fig. 1.

ausgeschaltet durch die Forderung VI. Die Forderungen VI und VII zusammen schalten alle Punkte des schraffierten Teiles der Ebene aus. Innerhalb der Hyperbel bleiben also nur noch die Punkte auf der Geraden $p - 2q$ übrig.

Legen wir die autogeodätischen Linien zugrunde, wie es hier geschehen ist, so muß der Bildpunkt der Theorie auf der Geraden $p + q = 2$ liegen. Diese liegt im Gegensatz zur Geraden $q = 2$, die sich bei Verwendung der induziertgeodätischen Linien ergibt, ganz in dem Teil der Ebene mit der Signatur $- - - - - +$ und dringt nicht in verbotenes Gebiet ein. Sie enthält außerdem den Symmetriepunkt Q, der der Theorie von Veblen und Hoffmann entspricht und auch in der letzten Arbeit von Pauli zugrunde gelegt wurde. Da für $p = 0$ die beiden Arten von geodätischen Linien zusammenfallen, schneiden sich beide Geraden, die alte und die

neue, in dem Schnittpunkt mit der Geraden $p = 0$, die der Theorie von Einstein und Mayer[1]) entspricht. Der alte Punkt S schaltet aus. Auf der neuen Geraden kommen vorzüglich die Punkte R (Einstein und Mayer), Q (Veblen und Hoffmann, Pauli) und P in Frage. Der Punkt R bringt weder Symmetrie noch die richtigen Maxwellschen Gleichungen und ist also am wenigsten vorteilhaft. Der Punkt Q bringt Symmetrie, aber Zusatzglieder in den Maxwellschen Gleichungen, über die sich das Experiment bis jetzt noch nicht auszusprechen vermag. Der Wert der Symmetrie darf nicht zu hoch veranschlagt werden, da, wie wir gesehen haben, sogar die recht einfache Riemannsche Übertragung (für die Theorie selbst nicht brauchbar, da $p = q = 0$ auf der Hyperbel liegt!) in homogenen Koordinaten nicht symmetrisch ist. Es könnte aber sein, daß die Natur sich so sehr auf symmetrische Zusammenhänge eingestellt hätte, daß sie sogar ihnen zuliebe mit den Zusatzgliedern in den Maxwellschen Gleichungen fürlieb nähme (der Standpunkt von Pauli). Es möge da das Experiment entscheiden, oder vielleicht auch ein weiterer Ausbau der Theorie, der im einen oder im anderen Falle zu einer offenbaren Unzuträglichkeit führen könnte. Der Punkt P genügt schließlich als einziger unserer Forderung VIII und ergäbe somit, was die Maxwellschen Gleichungen betrifft, die einfachste Lösung. Jedenfalls ist es wichtig, daß bei Zugrundelegung der *autogeodätischen* Linien alle drei Punkte der Forderung genügen, daß die Gleichung der Weltlinien gleichzeitig Impulsenergiesatz ist.

---

[1]) A. Einstein u. W. Mayer, Berl. Sitzungsber. **25**, 541–557, 1931.

Bemerkung über die Beattie-Bridgemansche und die Tzu Chang Huangsche Form der Zustandsgleichung.

Von **W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky** und **T. Parfentjew** in Leningrad.

(Eingegangen am 12. April 1934.)

Die Zustandsgleichungen von Beattie-Bridgeman und Tzu Chang Huang sind mit den früheren Jakob-Plankschen thermodynamisch abgeleiteten Formen identisch. Im Gegensatz zu dem van der Waalsschen Typus enthalten die oben erwähnten Zustandsgleichungen die von dem Jacynaschen Theorem geforderten Glieder.

R. Plank[1]) und M. Jakob[2]) haben die Zustandsgleichung

$$vp = RT - pf(p, T) \tag{1}$$

thermodynamisch abgeleitet. Diese Form der Zustandsgleichung unterscheidet sich von der klassischen van der Waalsschen dadurch, daß sie explizite keinen „Kohäsionsdruck", vielmehr aber das „Aggregationsvolumen"

$$\Delta v = f(p, T) \tag{2}$$

enthält[3]).

Diese Methode läßt sich physikalisch, z. B. für den Gaszustand, ohne weiteres interpretieren, indem wir Δv entweder als eine *meßbare* Kontraktion ($\Delta v < 0$ bei niedrigen Temperaturen) oder als einen Volumenzuwachs ($\Delta v > 0$ bei hohen Temperaturen) beim konstanten Druck[4]) p unter dem Einfluß der sämtlichen thermodynamisch *unmeßbaren* inneren Eigenschaften der Gase (mit der direkten mechanischen Wirkung — „Kohäsionskraft" — einschließlich) betrachten. Für Sauerstoff und Wasserdampf speziell ist zuerst R. Plank[5]) und danach Eichelberg[6]) auf An-

---

[1]) Rudolph Plank, Phys. ZS. **11**, 633, 1910. — [2]) Max Jakob, ZS. d. Ver. d. Ing. **56**, 1981, 1912. — [3]) Es ist demgegenüber eine rationelle Erklärung der Abweichungen der reellen Gase vom Idealzustand wenigstens für hohe Temperaturen (a. a. O., vgl. Fußnote unten) mit Hilfe des Kohäsionsdruckes allein unmöglich. — [4]) Offenbar ist das Aggregationsvolumen Δv kein Molekular- bzw. „Co-volumen" b der van der Waalsschen Theorie. Man kann dies daraus ersehen, daß bei hinreichend niedrigen Temperaturen Δv die negativen Werte annimmt (Kontraktion). Es findet der Übergang von der Kontraktion zu dem Volumenzuwachs, z. B. für He bei — 250° C statt; für Ne und H_2 bei — 180° C, für Luft bei 50° C, für Argon etwa bei 100° C und für O_2 etwa bei 150° C, unter der Bedingung, daß der Druck kleiner als 100 Atm ist. — [5]) R. Plank, ZS. d. Ver. d. Ing. **60**, 187, 1916. — [6]) R. Eichelberg, Forschungsarbeiten V. d. I., Heft 220, 1920.

regung von A. Stodola der Aufbau der günstigen konkreten Zustandsgleichungen gelungen. Obwohl die Form der Zustandsgleichung (1) aus mehreren Gründen[1]) sich als eine weitaus allgemeine und thermodynamisch rationelle erwiesen hat, wird doch manchmal diese Allgemeinheit der Gleichung (1) bezweifelt. Freilich haben Holborn und Otto[2]) die Jakob-Planksche Zustandsgleichung als Grundform bei Isothermemessungen für mehrere Gase (He, H_2, Ne, O_2, Ar u. a.) erfolgreich angewendet. Auch diese Erfolge könnte man vielleicht dem Zufall zuschreiben.

Die neuerdings erschienenen, experimentell stark begründeten Arbeiten von Beattie und Bridgeman[3]) wie auch die theoretischen Untersuchungen von Tzu Chang Huang[4]) geben keinen Grund mehr, daran zu zweifeln, daß jede zur Berechnung der kalorischen Größen geeignete Zustandsgleichung die folgende thermodynamisch geforderte Form

$$p = T\,\varphi(v) + \frac{1}{A}\int \mathrm{d}\,T \int \frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}\,T + \zeta(v)$$

bzw.

$$p = T\,\varphi(v) + F(v, T) + \zeta(v)$$

(nach Beattie-Bridgeman und Tzu Chang Huang),

oder auch

$$v = T\,\psi(p) - \frac{1}{A}\int \mathrm{d}\,T \int \frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}\,T + \Phi(p)$$

$$= \frac{RT}{p} - f(p, T)$$

(nach M. Jakob und R. Plank)

bzw.

$$v = \frac{RT}{p} + \eta(T) + p\,\eta_1(T) + p^2\,\eta_2(T)$$

(nach Holborn und Otto und Tzu Chang Huang)

haben muß.

Hierbei stellen für die eigentlichen Gaszustände die Zusatzglieder

$$\frac{1}{A}\int \mathrm{d}\,T \int \frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}\,T \quad \text{bzw.} \quad F(v, T)$$

---

[1]) W. Jacyna, ZS. f. Phys. **25**, 133; **30**, 372, 376, 1924; **37**, 304, 1926; Phys. ZS. **26**, 622, 1925 u. a. — [2]) L. Holborn u. J. Otto, ZS. f. Phys. **33**, 1, 1925. — [3]) J. A. Beattie u. Osc. C. Bridgeman, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1665, 1927; **50**, 3133, 3151, 1928; Proc. Amer. Acad. Arts Sc. (Boston) **63**, 229, 1928; Phys. Rev. **34**, 527, 1929 u. a. — [4]) Tzu Chang Huang, Phys. Rev. **38**, 1171, 1385, 1931; Sc. Reports Nat. Tsing. Hua Univ. (A) **2**, 37, 1933, Nr. 1.

in Beattie-Bridgemanscher Form und entsprechenderweise

$$\frac{1}{A}\int \mathrm{d}\,T \int \frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}\,T \quad \text{bzw.} \quad \Theta\,(p,t)$$

in Jakob-Plankscher Zustandsgleichung das Hauptglied der Abweichungen der reellen Gase nicht von dem Clapeyronschen System ($vp = RT$)[1]), vielmehr aber von der Form $p = T\,\varphi\,(v)$ bzw. $v = T\,\psi\,(p)$ dar. Der Umstand, daß diese Glieder in den zur Berechnung der kalorischen Größen geeigneten Zustandsgleichungen keineswegs fehlen können, und zwar in dem Fall, wenn wir hierbei reine Volumenfunktion $\zeta\,(v)$ behalten wollen[2]), wurde von W. Jacyna auf Grund des von ihm formulierten Theorems mit Deutlichkeit betont und ausführlich erklärt[3]).

Zusammenfassung.

Die Zustandsgleichungen von Beattie-Bridgeman und Tzu Chang Huang sind mit der zuerst von R. Plank (1910) für Sauerstoff und von M. Jakob (1912) u. a. für Wasserdampf thermodynamisch abgeleiteten allgemeinen Form

$$v = T\,\psi\,(p) - \frac{1}{A}\int \mathrm{d}\,T \int \frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}\,T + \Phi\,(p)$$
$$= \frac{RT}{p} - f\,(p,T)$$

identisch. Im Gegensatz zu der van der Waalsschen Form $p = T\,\varphi\,(v) + \zeta\,(v)$ enthält die Beattie-Bridgemansche Zustandsgleichung

$$p = T\,\varphi\,(v) + F\,(v,t) + \zeta\,(v)$$

das Glied $F\,(v,t)$, das für den eigentlichen Gaszustand von dem Jacynaschen Theorem gefordert wird.

---

[1]) W. Jacyna, Acta Phys. Polonica (im Druck). — [2]) Diese Bedingung ist in den Zustandsgleichungen von van der Waals, Wohl, Keyes, Lorenz u. a. nicht erfüllt. [3]) l. c., a. a. O., Fußnote 1, S. 371. Diese Eigentümlichkeit der verschiedenen Zusatzglieder („Virialglieder" nach klassischer Terminologie) wurde schon von R. Clausius erkannt und findet in seiner Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T(v+c)^2}$$

zum ersten Male den genauesten Ausdruck.

Universelle Feldtheorie.

Von **Karl Novobatzky** in Budapest.

(Eingegangen am 31. März 1934.)

Auf projektivgeometrischer Grundlage — veranschaulicht in der Form der Fünfervektoren — wird der formelle Teil einer Feldtheorie entwickelt, die dadurch charakterisiert ist, daß sie zu Ladungen führt und dem Hamiltonschen Variationsprinzip entspringend im Sinne Heisenberg-Paulis der Quantelung unterworfen werden kann. Kosmologische und quantentheoretische Anwendungen sollen später folgen.

Die Feldtheorien der letzten Jahre entspringen einesteils dem Bestreben, unser heutiges Wissen über Gravitation, Elektrizität und Quanten einheitlich zusammenzufassen, anderenteils der weiteren Zielsteckung, an der Aufdeckung neuer Erkenntnis Pionierarbeit zu leisten. Als Muster der ersten Art ist die schöne Arbeit von J. A. Schouten und D. van Dantzig[1]) zu nennen. Sie führt zwar keine neuen Feldgrößen ein, entsagt demnach der feldtheoretischen Konstruktion der Ladungen, leitet aber die Feldgleichungen projektivgeometrisch einheitlich ab. Als hervorragendste Vertreterin der zweiten Art gilt die zweite Abhandlung über Fünfervektoren von A. Einstein und W. Mayer[2]) (E. M. II). In dieser tritt außer den bekannten Feldgrößen g_{ik} und F_{ik} die neue Feldgröße V_{rst} auf. Es ist das dieselbe totalantisymmetrische Größe, die ich bereits in früheren Arbeiten[3]) (N. I, N. II) im Zusammenhang mit Erhaltungssätzen eingeführt und mit $S_{\lambda\mu\nu}$ bezeichnet habe. Dort wurde von geometrischer Einkleidung abgesehen, die Wirkungsfunktion jedoch durch physikalisches Tasten in richtiger Form aufgestellt.

Der Versuch, die Theorie projektivgeometrisch zu begründen, ließ eine völlig neue entstehen, die nur wenig Berührungspunkte mit der alten aufweist. Als Grundlage dient im folgenden der Satz, daß der Zusammenhang benachbarter Tangentialräume der vierdimensionalen Welt kein affiner, sondern ein projektiver ist. Um jedoch die allgemeiner bekannten Methoden der Affingeometrie anwenden zu können, bediene ich mich des Bildes der Einstein-Mayerschen Fünfervektoren. Schouten und van Dantzig haben gezeigt,[4]) daß die Theorie der Fünfervektoren einem projektiven Entsprechen gewöhnlicher Vierervektoren gleichwertig ist.

---

[1]) I. A. Schouten u. D. van Dantzig, ZS. f. Phys. **78**, 639, 1932. — [2]) A. Einstein u. W. Mayer, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1932, S. 130. — [3]) K. Novobatzky, ZS. f. Phys. **58**, 556, 1929; **72**, 683, 1931. — [4]) I. A. Schouten u. D. van Dantzig, Proc. Amsterdam **34**, 1398, 1931.

Es ist klar, daß dadurch das Einstein-Mayersche Werk sehr an Gewicht gewonnen hat, da nun jede Spur einer fünften Dimension aus ihm verbannt ist. Das Scheindasein der Fünfernormalen dient lediglich der Anschaulichkeit, ohne den Rahmen der vierdimensionalen Welt zu sprengen.

Es sei hervorgehoben, daß sich die nachfolgende Theorie trotz des gemeinsamen geometrischen Bildes wesentlich von der Einstein-Mayerschen unterscheidet. Nicht nur in der Art der Begründung, sondern ganz besonders dadurch, daß sie auf dem Hamiltonschen Variationsprinzip beruht. Ob das Minimumprinzip oberstes Naturgesetz sei oder nicht, ist letzten Endes Sache des Glaubens. Einstein hat ihn schon im späteren Ausbau des Fernparallelismus verloren. Wer an dem Prinzip festhält, kann sich jedenfalls reichlich auf Erfahrungstatsachen berufen. In der reinen Gravitationstheorie und im Elektromagnetismus bewährt es sich glänzend. Begriff und Erhaltung des Energieimpulses sind aufs engste mit ihm verknüpft. In unserem Falle bewirkt es außerdem eine Reduktion der ursprünglichen Feldgrößen und, was wohl das allerwichtigste ist, es macht die ganze Feldtheorie im Sinne des Vorgehens von Heisenberg-Pauli der Quantelung zugänglich.

§ 1. Wir denken uns die Metrik der vierdimensionalen Welt gegeben durch die Fundamentalform

$$\mathrm{d}s^2 = g_{ik}\,\mathrm{d}x^i\,\mathrm{d}x^k \quad (i,k = 1,2,3,4). \tag{1}$$

Lateinische Zeiger laufen bis vier, griechische bis fünf. Die Weltpunkte bilden eine vierdimensionale Mannigfaltigkeit und es hat keinen Sinn, von anderen als diesen Punkten zu sprechen. Wohl aber gibt es in jedem Weltpunkte eine Normalenrichtung N. Der Viererraum der tangierenden Vektoren wird dadurch zum Fünfervektorraum erweitert. Vier Komponenten eines Fünfervektors fallen in den Tangentialraum, die fünfte hat die Normalenrichtung. Das Quadrat des Vektorbetrages kann dargestellt werden durch

$$|v|^2 = g_{ik}\,v^i v^k + (v^5)^2. \tag{2}$$

Der Maßtensor des Fünferraumes hat demnach die Komponenten

$$G_{ik} = g_{ik}, \quad G_{15} = \cdots = G_{45} = 0, \quad G_{55} = 1. \tag{3}$$

Alle Christoffel-Symbole, in denen eine 5 vorkommt, sind 0. Man sieht sofort, daß auch gilt:

$$G^{ik} = g^{ik}, \quad G^{15} = \cdots = G^{45} = 0, \quad G^{55} = 1. \tag{3'}$$

Die mit negativem Vorzeichen genommenen Determinanten der Fünfer- und Viererformen sind gleich: $G = g$.

Nun definieren wir die Parallelverschiebung eines Vektors vom Punkte x^k nach dem Nachbarpunkt $x^k + \mathrm{d}x^k$.

Erste Forderung: Die Übertragung sei metrisch[1]), d. h. der Betrag des verschobenen Vektors bleibe unverändert:

$$G_{\lambda\mu}(x^k + \mathrm{d}x^k)\cdot(v^\lambda - \Gamma_{\nu k}{}^\lambda v^\nu \mathrm{d}x^k)(v^\mu - \Gamma_{\nu k}{}^\mu v^\nu \mathrm{d}x^k) = G_{\lambda\mu}(x^k)\cdot v^\lambda v^\mu. \quad (4)$$

Es folgt daraus

$$\frac{\partial G_{\lambda\mu}}{\partial x^k} - \Gamma_{\lambda k,\mu} - \Gamma_{\mu k,\lambda} \equiv \nabla_k G_{\lambda\mu} = 0. \quad (5)$$

Der absolute Differentialquotient des Maßtensors muß verschwinden. Bekanntlich ist die allgemeine Form der Übertragungsparameter Γ die einer Summe:

$$\Gamma_{\lambda k,\mu} = \begin{bmatrix}\lambda k\\ \mu\end{bmatrix} + S_{\lambda k\mu}, \quad \text{oder} \quad \Gamma_{\lambda k}{}^\mu = \begin{Bmatrix}\lambda k\\ \mu\end{Bmatrix} + S_{\lambda k}{}^\mu, \quad (6)$$

wo S ein Tensor ist. Da

$$\frac{\partial G_{\lambda\mu}}{\partial x^k} - \begin{bmatrix}\lambda k\\ \mu\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}\mu k\\ \lambda\end{bmatrix} \equiv 0,$$

so folgt aus (5)

$$S_{\lambda k\mu} + S_{\mu k\lambda} = 0. \quad (7)$$

Der Tensor S muß im ersten und dritten Zeiger antisymmetrisch sein. Die Bedingung (7) verbürgt gemäß der Formel

$$\cos\alpha = \frac{G_{\lambda\mu} u^\lambda v^\mu}{\sqrt{G_{\pi\varrho} u^\pi u^\varrho G_{\sigma\tau} v^\sigma v^\tau}} \quad (8)$$

auch die Unveränderlichkeit des Winkels, wenn die Schenkel parallel übertragen werden.

Außer der Weylschen Eichungstheorie hat keine andere je eine Rolle gespielt, in der die Übertragung nicht metrisch gewesen wäre. Der Grund ist einleuchtend. Wenn $\nabla_k G_{\lambda\mu} \neq 0$ ist, beziehen sich differentielle Aussagen nicht auf Größen selbst, sondern auf ganz bestimmte Komponenten dieser Größen. So z. B. folgt aus $\nabla_\mu T_\lambda{}^\mu = 0$ nicht auch $\nabla_u T^{\lambda\mu} = 0$. Es hätte dann keinen Sinn zu sagen, die Divergenz einer Größe sei 0.

In der Reimannschen Übertragungstheorie gilt einfach

$$\mathring{\Gamma}_{\lambda k}{}^\mu = \begin{Bmatrix}\lambda k\\ \mu\end{Bmatrix}. \quad (9)$$

Es ist bequem, diese Art der Vektorübertragung nach Weyl eine Translation zu nennen. Selbstverständlich bleiben auch hier Vektorbetrag und Winkel unverändert. Es entsteht die Frage, in was unterscheidet sich die allgemeine metrische Übertragung von der Translation, was bedeutet das additive Hinzufügen des Tensors $S_{\lambda k}{}^\mu$? Es liegt auf der Hand, daß

[1]) I. A. Schouten, Der Ricci-Kalkül, 1924, S. 72.

es sich um eine Drehung des starren Vektorkörpers nach erfolgter Translation handelt, denn nur eine Drehung ändert Betrag und Winkel nicht. Die lokalen Drehungsachsen können je nach den Werten der S-Komponenten beliebig sein.

Nun fügen wir die zweite Forderung hinzu: Die Drehung erfolge immer um die Verbindungslinie $(x^k, x^k + \mathrm{d}x^k)$, d. h. um das Linienelement $\mathrm{d}x^k$ als Achse. Diese Forderung ist vom physikalischen Standpunkt aus entscheidend.

Vorerst wird durch sie die S-Größe weiter spezialisiert. Denn jetzt darf ein Vierervektor, der in seiner eigenen Richtung verschoben wird, nur eine reine Translation erfahren, die Änderung seiner Komponenten muß gleich sein der Riemannschen Änderung. Bezeichnet man die Änderung der Komponenten infolge Verschiebung vorübergehend durch Vorsetzen des Buchstabens Δ, so muß also gelten

$$\Delta v^i = -\Gamma_{rk}{}^i v^r \mathrm{d}x^k = -\begin{Bmatrix} rk \\ i \end{Bmatrix} v^r \mathrm{d}x^k, \text{ wenn } \mathrm{d}x^k = \varrho v^k, \text{ d. h. } S_{rk}{}^i v^r v^k = 0. \quad (10)$$

Der symmetrische Teil von $S_{rk}{}^i$ bezüglich der ersten zwei Zeiger muß 0 sein. Anders ausgedrückt, S muß auch in den ersten beiden, mithin in allen drei Zeigern antisymmetrisch sein, sofern es keinen Fünferindex enthält. Die Antisymmetrie in den ersten zwei Zeigern bringt es mit sich, daß es nur eine Art geodätischer Linien gibt: kürzeste Linien und Autoparallelen fallen zusammen.

Wir wenden die zweite Forderung jetzt auf einen Fünfervektor an, und zwar auf die Normale selbst, die wir uns als Einheitsvektor denken. Es gilt dann $N^1 = \cdots = N^4 = 0$, $N^5 = 1$. Die Normale erfährt nur dann eine Drehung um das Linienelement $\mathrm{d}x^k$, wenn sie nach der Verschiebung noch immer normal zu diesem steht. Nun bestehen die Beziehungen:

$$\Delta N^i = -\Gamma_{\lambda k}{}^i N^\lambda \mathrm{d}x^k = -\Gamma_{5k}{}^i \mathrm{d}x^k, \quad \Delta N^5 = -\Gamma_{5k}{}^5 \mathrm{d}x^k = 0. \quad (11)$$

Letzteres, weil S im ersten und dritten Zeiger antisymmetrisch ist. Die Bedingung des Senkrechtstehens nach der Verschiebung lautet:

$$\left.\begin{aligned} G_{il}(x^k + \mathrm{d}x^k) \cdot (N^i - \Gamma_{5k}{}^i \mathrm{d}x^k)\mathrm{d}x^l = 0, \text{ oder } G_{il}\Gamma_{5k}{}^i \mathrm{d}x^k \mathrm{d}x^l = 0, \\ \text{oder auch } \Gamma_{5kl}\mathrm{d}x^k \mathrm{d}x^l = 0. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Daraus folgt, daß $S_{5kl} = -S_{lk5}$ in den Zeigern k, l antisymmetrisch sein muß:

$$S_{5kl} = F_{kl}, \quad S_{lk5} = -F_{kl} = F_{lk}, \quad (13)$$

wo F_{kl} ein antisymmetrischer Tensor in der vierdimensionalen Welt ist; die elektromagnetische Feldgröße.

Aus der Art der Ableitung geht eines klar hervor. Es wäre völlig unbegründet, die F_{ik} in den Kreis unserer Betrachtungen aufzunehmen, die S_{ikl} aber ausschließen zu wollen. Beide sind gleichberechtigte Feldgrößen. Nach der Einstein-Mayerschen Ableitung ist das nicht der Fall. Tatsächlich enthält ja die erste Arbeit über Fünfervektoren[1]) (E. M. I), die S_{ikl} bzw. die V_{ikl} nicht. Es hat das seinen Grund darin, daß dort die F_{ik} und V_{ikl} nicht als die 5 ik- und ikl-Komponenten eines einheitlichen Übertragungstensors erscheinen, wie in der vorliegenden Arbeit.

§ 2. Unsere dritte Forderung lautet: Die Feldgleichungen entspringen dem Hamiltonschen Wirkungsprinzip. Die Wirkungsfunktion ist die invariante Projektiv- oder Fünferkrümmung.

Der Ausdruck der Krümmungsgrößen selbst ist folgender:

$$P_{\omega\mu\lambda}{}^{\nu} = \frac{\partial}{\partial x^{\omega}} \Gamma_{\lambda\mu}{}^{\nu} - \frac{\partial}{\partial x^{\mu}} \Gamma_{\lambda\omega}{}^{\nu} + \Gamma_{\varkappa\omega}{}^{\nu} \Gamma_{\lambda\mu}{}^{\varkappa} - \Gamma_{\varkappa\mu}{}^{\nu} \Gamma_{\lambda\omega}{}^{\varkappa}. \tag{14}$$

Derjenige Index der Übertragungsparameter, der anzeigt, längs welchen Koordinatendifferentialen die Übertragung erfolgt, ist der untere zweite, μ und ω. Da es nur Viererpunkte gibt, können diese den Wert 5 nicht annehmen. Wir schreiben deshalb $\mu = i$, $\omega = r$. Der verjüngte Krümmungstensor $P_{i\lambda}$ entsteht, wenn man ω und ν zusammenfallen läßt:

$$P_{i\lambda} = \frac{\partial}{\partial x^{r}} \Gamma_{\lambda i}{}^{r} - \frac{\partial}{\partial x^{i}} \Gamma_{\lambda r}{}^{r} + \Gamma_{\varkappa r}{}^{r} \Gamma_{\lambda i}{}^{\varkappa} - \Gamma_{\varkappa i}{}^{s} \Gamma_{\lambda s}{}^{\varkappa}. \tag{15}$$

Sei nun erstens $\lambda = 5$. Dann erhält man

$$P_{i5} = \frac{\partial}{\partial x^{r}} F_{i}{}^{r} + \Gamma_{sr}{}^{r} F_{i}{}^{s} - \Gamma_{ri}{}^{s} F_{s}{}^{r}. \tag{16}$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit der Divergenz von $F_i{}^r$

$$\nabla_r F_i{}^r = \frac{\partial}{\partial x^{r}} F_{i}{}^{r} + \Gamma_{sr}{}^{r} F_{i}{}^{s} - \Gamma_{ir}{}^{s} F_{s}{}^{r};$$

so ist ersichtlich, daß man zu setzen hat:

$$P_{i5} = \nabla_r F_i{}^r - (\Gamma_{ri}{}^{s} - \Gamma_{ir}{}^{s}) F_{s}{}^{r} = \nabla_r F_i{}^r - 2 S_{rsi} F^{rs}. \tag{17}$$

Sei zweitens $\lambda = k$. Es folgt dann aus (15)

$$P_{ik} = \frac{\partial}{\partial x^{r}} \Gamma_{ki}{}^{r} - \frac{\partial}{\partial x^{i}} \Gamma_{kr}{}^{r} + \Gamma_{sr}{}^{r} \Gamma_{ki}{}^{s} - \Gamma_{ri}{}^{s} \Gamma_{ks}{}^{r} - \Gamma_{5i}{}^{s} \Gamma_{ks}{}^{5}. \tag{18}$$

Die ersten vier Glieder, deren Zeiger nur von 1 bis 4 laufen, geben den Viererkrümmungstensor, den wir mit R_{ik} bezeichnen.

$$P_{ik} = R_{ik} - F_i{}^s F_{ks}. \tag{19}$$

[1]) A. Einstein u. W. Mayer, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1931, S. 541.

Schreibt man die Übertragungsparameter Γ nach (6) als Summe und bezeichnet nach J. A. Schouten die Riemannschen Krümmungsgrößen, die aus den Christoffel-Symbolen allein entstehen, mit K_{ik}, so läßt sich R_{ik}, d. h. die ersten vier Glieder von (18), aufspalten in

$$R_{ik} = K_{ik} + \mathring{\nabla}_r S_{ki}{}^r - S_{kr}{}^s S_{si}{}^r \text{ [1]}). \tag{20}$$

$\mathring{\nabla}$ bezeichnet auch im folgenden den Riemannschen absoluten Differentialquotienten.

Die invariante Krümmung wird nun in der Form $P = G^{\lambda\mu} P_{\lambda\mu}$ erhalten. Sie reduziert sich infolge (3′) ersichtlicherweise auf

$$P = g^{ik} P_{ik} = g^{ik} R_{ik} - F_{rs} F^{rs} = K - F_{rs} F^{rs} - S_{rst} S^{rst}. \tag{21}$$

Dies ist die Wirkungsfunktion. Das Hamiltonsche Prinzip aber lautet

$$\delta \int (K - F_{rs} F^{rs} - S_{rst} S^{rst}) \sqrt{g}\, \mathrm{d}x = 0 \tag{22}$$

für Variationen der Feldgrößen, die an der Grenze des Integrationsgebietes verschwinden.

Nun erheben sich aber sofort zwei ernste Schwierigkeiten, die das ganze Verfahren illusorisch zu machen scheinen.

Erstens kann man doch die F_{rs} und S_{rst} in (22) nicht als primitive Feldgrößen betrachten, sonst ergibt die Variation für beide sofort den Wert 0. Wohl wäre es möglich, die zwei Feldgrößen durch weitere differentialgeometrische Forderungen auf einfachere zurückzuführen, das hieße aber uferlose Möglichkeiten erwägen zu wollen, um schließlich doch nur irgendeine willkürliche Wahl in das Gewand der Plausibilität zu kleiden.

Zweitens scheint der Ausdruck von P ein sehr lückenhafter und inhaltsarmer zu sein, da zu seiner Bildung weder die vier Krümmungsgrößen P_{i5} (wegen $G^{i5} = 0$), noch der antisymmetrische Teil von R_{ik}, nämlich $\mathring{\nabla}_r S_{ki}{}^r$ (wegen der Symmetrie der g^{ik}) etwas beigetragen haben.

In der reinen Gravitationstheorie sind die Krümmungstensoren K_{ik} alle symmetrisch, die g_{ik} allgemein $\neq 0$, man erhält also von dorther keinen Fingerzeig, wie man in unserem Falle zu verfahren hätte. Zum Glück gibt es nur eine einzige Lösung. Die Ausdrücke von P_{i5} und $\mathring{\nabla}_r S_{ki}{}^r$ entgehen uns nur dann nicht, wenn man ihre 0-Werte schon als Feldgleichungen postuliert.

Das scheint nun aber wieder im Widerspruch zu stehen mit unserer dritten Forderung, nach der alle Feldgleichungen Eulersche Variationsgleichungen sein müssen. Es scheint aber nur so, in Wirklichkeit behebt es die erstgenannte Schwierigkeit.

---

[1]) A. S. Eddington, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 110, 1921.

Ich beginne mit den F_{ik}. Sie sind so auf primitive Größen zurückzuführen, daß nach deren Variation gemäß (17) die Gleichung

$$\nabla_r F_i^{\ r} - 2 S_{rsi} F^{rs} = 0, \quad \text{oder auch} \quad \nabla_r F^{ir} - 2 S_{rs}^{\ \ i} F^{rs} = 0 \tag{23}$$

als Eulersche Gleichung erscheint.

Zuerst eine leichte Umformung. Der absolute Differentialquotient unserer Drehübertragung möge auf den Riemannschen zurückgeführt werden:

$$\nabla_r F^{ir} \equiv \frac{\partial}{\partial x^r} F^{ir} + \Gamma_{sr}^{\ \ i} F^{sr} + \Gamma_{sr}^{\ \ r} F^{is} = \mathring{\nabla}_r F^{ir} + S_{rs}^{\ \ i} F^{rs},$$

wo noch bekanntermeise gilt

$$\mathring{\nabla}_r F^{ir} = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, F^{ir}}{\partial x^r}.$$

Die Gleichung (23) wird also zu

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, F^{ir}}{\partial x^r} - S_{rs}^{\ \ i} F^{rs} = 0. \tag{24}$$

Ein Blick auf diese zeigt, daß es eine Vektorgleichung ist. Es muß also ein Vektor φ_i variiert werden, um sie zu erhalten. Man überzeugt sich nun leicht, daß F_{ik} in folgender Form geschrieben werden muß, damit dies zutreffe:

$$F_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x^i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x^k} - 2 S_{ik}^{\ \ r} \varphi_r = f_{ik} - 2 S_{ik}^{\ \ r} \varphi_r \quad \left(f_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x^i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x^k}\right). \tag{25}$$

Tatsächlich folgt dann

$$\left.\begin{aligned} \delta_\varphi \int F_{rs} F^{rs} \sqrt{g}\, \mathrm{d}x &= 2 \int F^{rs}\, \delta F_{rs} \sqrt{g}\, \mathrm{d}x \\ = 2 \int F^{rs} \left(\delta \frac{\partial \varphi_s}{\partial x^r} - \delta \frac{\partial \varphi_r}{\partial x^s} - 2 S_{rs}^{\ \ i}\, \delta \varphi_i \right) \sqrt{g}\, \mathrm{d}x &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Die Eulersche Gleichung aber lautet

$$-\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, F^{rs}}{\partial x^r} \delta \varphi_s + \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, F^{rs}}{\partial x^s} \delta \varphi_r - 2 S_{rs}^{\ \ i} F^{rs}\, \delta \varphi_i = 0, \tag{27}$$

oder, indem man im ersten bzw. zweiten Glied die Zeigervertauschungen $\binom{s}{i}$ bzw. $\binom{r}{i}$ vornimmt

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, F^{ir}}{\partial x^r} - S_{rs}^{\ \ i} F^{rs} = 0. \tag{28}$$

Das ist gerade die Gleichung (24). Die Harmonie des Verfahrens besteht darin, daß sich die zwei genannten Schwierigkeiten sozusagen gegenseitig

aufheben. Die Zurückführung der Größe F_{ik} auf den primitiven Vektor φ_i (elektromagnetisches Potential) erfolgt nicht durch ad hoc-Erwägungen, sondern wird durch die dritte Forderung bewirkt, daß das Variationsprinzip als einzige Quelle der Feldgleichungen zu dienen hat.

Werden die S-Komponenten unmerklich klein, was — wie später gezeigt werden soll — in ladungslosen Räumen zutrifft, so nimmt F_{ik} nach (25) die wohlbekannte Gestalt der Vektorrotation an.

Einfacher noch gestaltet sich die Gleichung $\nabla_r S_{ki}{}^r = 0$. Sie ist in E. M. II (7) gelöst. Die Lösung lautet

$$S^{ikl} = \eta^{iklr} u_r, \quad u_r = \frac{\partial U}{\partial x^r}. \tag{29}$$

Hier bedeutet η^{iklr} den Volumenviervektor $\delta^{iklr}/\sqrt{g}$, der totalantisymmetrisch ist. $\delta^{iklr} = \pm 1$, je nachdem die Reihentolge $iklr$ eine gerade oder ungerade Permutation darstellt. U ist ein Skalar. Kurz kann man sagen, S^{ikl} ist die duale Größe des Gradienten u_r. Für die unteren Zeigerstellungen gilt

$$S_{ikl} = \eta_{iklr} u^r, \quad \eta_{iklr} = \sqrt{g}\, \varepsilon_{iklr}, \tag{30}$$

wo ε_{iklr} dieselbe Bedeutung hat, wie δ^{iklr}. Beide werden Einheitstensoren genannt. Es kann leicht gezeigt werden, daß der absolute Differentialquotient des Tensors η_{iklr} sowohl nach der einfachen Riemannschen, wie auch nach unserer Drehübertragung verschwindet. η_{iklr} ist ein konstanter Tensor.

Wir setzen nun in (22) für die explizit und implizit auftretenden S-Größen die Ausdrücke (29), (30) ein. Dann tritt in der Wirkungsfunktion neben φ_i nur der Skalar U auf. Das Wirkungsprinzip kennt die S^{ikl} gar nicht mehr, sie werden gemäß (29) zu *definierten* Größen, die Gleichung $\mathring{\nabla}_r S_{ki}{}^r = 0$ aber wird zur Identität und hört als solche auf, Feldgleichung zu sein. Ihre Ableitung als Eulersche Gleichung wird gegenstandslos.

Zusammengefaßt lautet das Ergebnis dieses Punktes: Die Krümmungseigenschaften, die durch das weitmaschige Netz des Maßtensors zu entschlüpfen schienen, sind für die Feldgleichungen nicht verloren gegangen und diese entspringen ausnahmslos dem Variationsprinzip.

In E. M. II haben die elektrischen Feldgleichungen, die einen Teil eines „kompatiblen" Systems bilden, formell dieselbe Gestalt wie (24), da aber aus ihnen nicht die Aufspaltung (25) der elektrischen Feldgröße folgt, sind sie nicht mit (28) identisch. Es sei noch bemerkt, daß die Wirkungsfunktion (22) schon in N. II (16) auftritt, jedoch mit Nebenbedingungen verbunden wurde. Dort herrschte nämlich das Bestreben,

das auch in E. M. II zutage tritt, für die F_{ik} das zweite Maxwell-Quadrupel zu konstruieren. Da sich dieses auf keinen Fall als Eulersches System ergibt, wurde es als Variations-Nebenbedingung erklärt. Wie es in Wirklichkeit mit diesem System steht, wird weiter unten erörtert.

§ 3. Die nächste Aufgabe besteht darin, das zweite und dritte Glied von (22) in den primitiven Größen hinzuschreiben. Da der Index 5 von nun an nicht mehr vorkommt, sollen griechische Zeiger in neuer Deutung verwendet werden. Um die Übersichtlichkeit der Formeln zu heben, werden Summierungszeiger mit griechischen, Repräsentationsindizes aber mit lateinischen Buchstaben bezeichnet. Die Koordinaten wählen wir reell und verwenden deshalb für die Zeitkoordinate die Bezeichnung $x^0 = ct$, da x^4 gewöhnlich die Bedeutung von ict hat. Die Zeiger laufen nunmehr von 0 bis 3.

Zuerst möge $S_{\lambda\mu\nu} S^{\lambda\mu\nu}$ berechnet werden. Es ist zu setzen

$$S_{\lambda\mu\nu} = \eta_{\lambda\mu\nu\pi}\, u^{\pi}, \quad S^{\lambda\mu\nu} = \eta^{\lambda\mu\nu\pi}\, u_{\pi}.$$

π ist jener Einzelindex, der von 0, 1, 2, 3 verbleibt, wenn λ, μ, ν fixiert sind. Demnach

$$S_{\lambda\mu\nu}\, S^{\lambda\mu\nu} = \eta_{\lambda\mu\nu\pi}\, \eta^{\lambda\mu\nu\pi}\, u_{\pi}\, u^{\pi}.$$

Umgekehrt gibt es für den Einzelindex π sechs verschiedene λ, μ, ν-Permutationen. Für jede hat $\eta_{\lambda\mu\nu\pi}\, \eta^{\lambda\mu\nu\pi}$ den Wert 1. Daraus folgt

$$S_{\lambda\mu\nu}\, S^{\lambda\mu\nu} = 6\, u_{\varrho}\, u^{\varrho} = 6\, u_{\varrho}\, u_{\sigma}\, g^{\varrho\sigma} = 6\, \frac{\partial U}{\partial x^{\varrho}}\, \frac{\partial U}{\partial x^{\sigma}}\, g^{\varrho\sigma}. \tag{31}$$

Für $F_{\lambda\mu} F^{\lambda\mu}$ hinwieder ist zu schreiben

$$\left.\begin{aligned} F_{\lambda\mu} F^{\lambda\mu} &= (f_{\lambda\mu} - 2 S_{\lambda\mu}{}^{\nu} \varphi_{\nu})\,(f^{\lambda\mu} - 2 S^{\lambda\mu\varrho} \varphi_{\varrho}) = f_{\lambda\mu} f^{\lambda\mu} - 4 f_{\lambda\mu} S^{\lambda\mu\varrho} \varphi_{\varrho} \\ &\quad + 4\, S_{\lambda\mu}{}^{\nu}\, \varphi_{\nu}\, S^{\lambda\mu\varrho}\, \varphi_{\varrho} = f_{\lambda\mu} f^{\lambda\mu} - 4 f_{\lambda\mu}\, \eta^{\lambda\mu\varrho\sigma} \varphi_{\varrho}\, u_{\sigma} \\ &\quad + 4\, \eta_{\lambda\mu}{}^{\nu\pi}\, \varphi_{\nu}\, u_{\pi}\, \eta^{\lambda\mu\varrho\sigma} \varphi_{\varrho}\, u_{\sigma}. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Benutzt man die gewöhnlichen CGS-Einheiten für die φ_{λ}, so ist der Ausdruck (32) bekanntlich mit $\varkappa/8\pi$ multipliziert in (22) einzutragen. $\varkappa = 8\pi k/c^4$, k = Gravitationskonstante. (22) lautet dann:

$$\left.\begin{aligned} \delta \int \Big\{ K - \frac{\varkappa}{8\pi} \big(f_{\lambda\mu} f^{\lambda\mu} - 4 f_{\lambda\mu}\, \eta^{\lambda\mu\varrho\sigma} \varphi_{\varrho}\, u_{\sigma} + 4\, \eta_{\lambda\mu}{}^{\nu\pi} \varphi_{\nu}\, u_{\pi}\, \eta^{\lambda\mu\varrho\sigma} \varphi_{\varrho}\, u_{\sigma} \big) \\ - 6\, u_{\varrho}\, u_{\sigma}\, g^{\varrho\sigma} \Big\} \sqrt{g}\, \mathrm{d}\, x = 0. \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

§ 4. Die letzte Gleichung bildet die Grundlage der weiteren Rechnungen, die sich einfach und übersichtlich gestalten. Um die Feldgleichungen zu erhalten, sind der Reihe nach U, die φ_i und die g^{ik} zu variieren. Wir

beginnen mit der Variation von U. Man erhält sofort die Eulersche Gleichung:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\varkappa}{8\pi}\left\{\frac{\partial}{\partial x^\nu}(f_{\lambda\mu}\varphi_\varrho\eta^{\lambda\mu\varrho\sigma}\sqrt{g})-\frac{\partial}{\partial x^\sigma}(2\eta_{\lambda\mu}{}^{\nu\pi}\eta^{\lambda\mu\varrho\sigma}\sqrt{g}\,\varphi_\nu u_\pi\varphi_\varrho)\right\}\right.\\ \left.-3\frac{\partial}{\partial x^\sigma}(\sqrt{g}\,g^{\varrho\sigma}u_\varrho)=0.\right\}\end{aligned}\tag{34}$$

Es ist dies eine Divergenzgleichung, die die Erhaltung eines Vektors ausspricht. Potential φ_ϱ und $f_{\lambda\mu}$ müssen enorm hohe Werte annehmen (innere Zone eines Elementarteilchens), damit der Klammerausdruck trotz des überaus kleinen Wertes von $\varkappa$ neben dem zweiten Gliede noch merklich wird. Schon an der Peripherie der Teilchen sagt (34) praktisch die Erhaltung des Vektors u_ϱ aus.

Die linke Seite kann vereinfacht werden. Für den ersten Teil in der Klammer findet man

$$\frac{\partial}{\partial x^\sigma}(f_{\lambda\mu}\varphi_\varrho\eta^{\lambda\mu\varrho\sigma}\sqrt{g})=\frac{\partial}{\partial x^\sigma}(f_{\lambda\mu}\varphi_\varrho\delta^{\lambda\mu\varrho\sigma})=\delta^{\lambda\mu\varrho\sigma}\varphi_\varrho\frac{\partial f_{\lambda\mu}}{\partial x^\sigma}+f_{\lambda\mu}\delta^{\lambda\mu\varrho\sigma}\frac{\partial\varphi_\varrho}{\partial x^\sigma}.$$

Hier verschwindet der erste Summand. Denn indem man ϱ festhält und λ,μ,σ permutiert, erhält man dafür

$$\frac{1}{3}\delta^{\lambda\mu\varrho\sigma}\varphi_\varrho\left(\frac{\partial f_{\lambda\mu}}{\partial x^\sigma}+\frac{\partial f_{\mu\sigma}}{\partial x^\lambda}+\frac{\partial f_{\sigma\lambda}}{\partial x^\mu}\right)+\frac{1}{3}\delta^{\lambda\sigma\varrho\mu}\varphi_\varrho\left(\frac{\partial f_{\lambda\sigma}}{\partial x^\mu}+\frac{\partial f_{\sigma\mu}}{\partial x^\lambda}+\frac{\partial f_{\mu\lambda}}{\partial x^\sigma}\right)=0.$$

Es verbleibt demnach

$$f_{\lambda\mu}\delta^{\lambda\mu\varrho\sigma}\frac{\partial\varphi_\varrho}{\partial x^\sigma}=-\frac{1}{2}\delta^{\lambda\mu\varrho\sigma}f_{\lambda\mu}f_{\varrho\sigma}.$$

Läßt man jetzt die Zeigerreihe $\lambda\mu\varrho\sigma$ alle 24 Permutationen durchlaufen, so erhält man die Dichte

$$-4(f_{01}f_{23}+f_{02}f_{31}+f_{03}+f_{12}).\tag{35}$$

Der zweite Teil in der Klammer von (34) kann ebenfalls umgeformt werden. Man schreibt einfach

$$\eta_{\lambda\mu}{}^{\nu\pi}\eta^{\lambda\mu\varrho\upsilon}\sqrt{g}\,\varphi_\nu u_\pi\varphi=\eta_{\lambda\mu}{}^{\varrho\sigma}\delta^{\lambda\mu\nu\pi}\varphi_\nu u_\pi\varphi_\varrho=g^{\sigma\tau}\eta_{\lambda\mu\varrho\tau}\delta^{\lambda\mu\nu\pi}\varphi^\varrho\varphi_\nu u_\pi.$$

Fixiert man λ und μ, so sind zwei Fälle möglich: $\nu=\varrho$, $\pi=\tau$; $\nu=\tau$, $\pi=\varrho$. Dementsprechend erhält man für den letzten Ausdruck

$$\left.\begin{aligned}g^{\sigma\tau}\eta_{\lambda\mu\varrho\tau}\delta^{\lambda\mu\varrho\tau}\varphi^\varrho\varphi_\varrho u_\tau+g^{\sigma\tau}\eta_{\lambda\mu\varrho\tau}\delta^{\lambda\mu\tau\varrho}\varphi^\varrho\varphi_\tau u_\varrho\\ =2g^{\sigma\tau}\sqrt{g}\,\varphi^\varrho(\varphi_\varrho u_\tau-\varphi_\tau u_\varrho).\end{aligned}\right\}\tag{36}$$

Der Faktor 2 auf der rechten Seite entspricht den zwei möglichen Reihenfolgen λ,μ und μ,λ, die zum selben Ergebnis führen. Hier und besonders weiter unten wird sich die Bezeichnung

$$\Phi_{\varrho\tau}=\varphi_\varrho u_\tau-\varphi_\tau u_\varrho\tag{37}$$

als eine sehr ökonomische bewähren. Mit ihr erhält (34) die endgültige Gestalt:

$$\frac{\varkappa}{2\pi}\left\{f_{01}f_{23}+f_{02}f_{31}+f_{03}f_{12}+\frac{\partial}{\partial x^\sigma}(\sqrt{g}\,g^{\sigma\tau}\varphi^\varrho\Phi_{\varrho\tau})\right\}+3\,\frac{\partial}{\partial x^\varrho}(\sqrt{g}g^{\varrho\sigma}u_\varrho)=0. \quad (38)$$

Es ist interessant zu beobachten, daß die Annahme $u_\varrho = 0$ nicht etwa auf die unbeschränkte Maxwellsche Theorie führt, sondern nur auf jenes Teilgebiet derselben, für welches die invariante Dichte (35) verschwindet.

Das erste Vierersystem der Maxwellschen Gleichungen haben wir schon in (24) bzw. (28) abgeleitet. Es möge deshalb hier nur jene Behauptung der Mieschen Theorie Anwendung finden, daß die Variation der Wirkungsfunktion folgende Gestalt haben muß:

$$\tfrac{1}{2}H^{ik}\delta f_{ik} - 4\pi s^i \delta\varphi_i\,^{1}),$$

wo s^i der Stromvektor ist, der als Divergenz der Größe H^{ik} dargestellt werden kann:

$$4\pi s^i = \mathring{\nabla}_k H^{ik}.$$

Wirklich ergibt sich aus (32) als Variation der Wirkungsfunktion $F_{\lambda\mu}F^{\lambda\mu}$ nach $f_{\lambda\mu}$ und φ_ϱ

$$\left.\begin{aligned}4\{\tfrac{1}{2}(f^{\lambda\mu}-2S^{\lambda\mu\sigma}\varphi_\varrho)\delta f_{\lambda\mu}-S_{\lambda\mu}{}^\varrho(f^{\lambda\mu}-2S^{\lambda\mu\nu}\varphi_\nu)\delta\varphi_\varrho\}\\ =4\{\tfrac{1}{2}F^{\lambda\mu}\delta f_{\lambda\mu}-S_{\lambda\mu}{}^\varrho F^{\lambda\mu}\delta\varphi_\varrho\}.\end{aligned}\right\} \quad (39)$$

Aus der Gleichung ist ersichtlich, daß $S_{\lambda\mu}{}^\varrho F^{\lambda\mu}$ der Stromvektor $4\pi s^\varrho$ ist.

Infolge der Feldgleichung (28) verschwindet die Riemannsche Divergenz dieses Vektors identisch. Das wird man aber nicht als infinitesimalen Erhaltungssatz des Stromes gelten lassen können. Ein solcher würde in unserer allgemeineren metrischen Geometrie fordern, daß die Divergenz, gebildet nach der Vorschrift der Drehübertragung, verschwinde. Hier zeigt sich nun eine gewisse Einzigartigkeit des vollkommen antisymmetrischen Übertragungstensors $S_{\lambda\mu}{}^\nu$. Wir bilden mit seiner Hilfe die Divergenz eines Vektors:

$$\nabla_\nu v^\nu = \frac{\partial v^\nu}{\partial x^\nu} + \Gamma_{\lambda\nu}{}^\nu v^\lambda = \frac{\partial v^\nu}{\partial x^\nu} + \left\{\begin{matrix}\nu\lambda\\ \lambda\end{matrix}\right\} v^\nu + S_{\nu\lambda}{}^\lambda v^\nu. \quad (40)$$

Das letzte Glied verschwindet infolge der Antisymmetrie von S im zweiten und dritten Zeiger. Daraus folgt, daß die Drehdivergenz eines Vektors identisch ist mit der Riemannschen: $\nabla_\nu v^\nu = \mathring{\nabla}_\nu v^\nu$. Jetzt erst kann gesagt werden, daß die Feldgleichungen (28) als Identität die Erhaltung der Elektrizität ergeben. Bekannterweise folgt daraus auch der integrale Erhaltungssatz der Ladung[2]).

---

[1]) H. Weyl, Raum-Zeit-Materie, 1923, S. 214 (71). — [2]) H. Weyl, Raum-Zeit-Materie, 1923, S. 272.

Es erübrigt sich nur noch, die Gleichungen (28) in den ursprünglichen Größen φ_i und v_k hinzuschreiben. In natürlicher Folge erhält man die Gleichungsreihe:

$$\mathring{V}_\lambda F^{i\lambda} - S_{\lambda\mu}{}^{i} F^{\lambda\mu} \equiv \mathring{V}_\lambda (f^{i\lambda} - 2S^{i\lambda\mu}\varphi_\mu) - S_{\lambda\mu}{}^{i} F^{\lambda\mu}$$
$$= \mathring{V}_\lambda f^{i\lambda} - 2S^{i\lambda\mu}\mathring{V}_\lambda \varphi_\mu - S_{\lambda\mu}{}^{i}(f^{\lambda\mu} - 2S^{\lambda\mu\nu}\varphi_\nu) = 0.$$

Oder nach Zusammenziehung des zweiten und dritten Gliedes

$$\mathring{V}_\lambda f^{i\lambda} - 2S^{i\lambda\mu} f_{\lambda\mu} + 2S^{\lambda\mu i} S_{\lambda\mu}{}^{\nu}\varphi_\nu = 0.$$

Das zweite Glied ist gleich $-2\eta^{i\lambda\mu\nu} f_{\lambda\mu} u_\nu$. Das dritte wird in der Form geschrieben:

$$2\eta^{\lambda\mu i\pi}\eta_{\lambda\mu}{}^{\nu\varrho} u_\pi \varphi_\nu u_\varrho = 2\eta^{\lambda\mu i\pi}\eta_{\lambda\mu\nu\varrho} u_\pi \varphi^\nu u^\varrho. \tag{41}$$

Wird λ und μ fixiert, so sind zwei Fälle möglich: $\nu = i$, $\varrho = \pi$; $\nu = \pi$, $\varrho = i$. Demnach ergibt sich

$$2\eta^{\lambda\mu i\pi}\eta_{\lambda\mu i\pi} u_\pi \varphi^i u^\pi + 2\eta^{\lambda\mu i\pi}\eta_{\lambda\mu\pi i} u_\pi \varphi^\pi u^i.$$

Die zwei möglichen Reihenfolgen λ, μ und μ, λ verdoppeln die Ausdrücke. Man erhält daher für das fragliche dritte Glied

$$4 u_\pi \Phi^{i\pi}. \tag{42}$$

Jetzt erhalten die Feldgleichungen (28) die endgültige Gestalt

$$\mathring{V}_\lambda f^{i\lambda} - 2\eta^{i\lambda\mu\nu} f_{\lambda\mu} u_\nu + 4 u_\pi \Phi^{i\pi} = 0. \tag{43}$$

Für den Stromvektor folgt auf Grund genau derselben Überlegungen

$$4\pi s^i = \eta^{i\lambda\mu\nu} f_{\lambda\mu} u_\nu - 4 u_\pi \Phi^{i\pi}. \tag{44}$$

Als letztes System der Feldgleichungen sind die Gravitationsgleichungen abzuleiten, die entstehen, wenn in (33) die g^{ik} variiert werden. Sie ergeben den Energieimpulstensor, den man übrigens auch nach F. Klein ableiten könnte.

Um weitschweifigen Rechnungen aus dem Wege zu gehen, empfiehlt es sich, den Teil $F_{\lambda\mu} F^{\lambda\mu}$ der Wirkungsfunktion, der in (32) ausführlich wiedergegeben ist, in den $f_{\lambda\mu}$ und $\Phi_{\varrho\sigma}$ auszudrücken. Man kommt dann auf bekannte Formen und kann die Variation sofort niederschreiben. Zu diesem Zwecke sei daran erinnert, daß

$$F_{\lambda\mu} = f_{\lambda\mu} - 2S_{\lambda\mu}{}^{\varrho}\varphi_\varrho = f_{\lambda\mu} - 2\eta_{\lambda\mu}{}^{\varrho\sigma}\varphi_\varrho u_\sigma = f_{\lambda\mu} - \eta_{\lambda\mu\varrho\sigma}\Phi^{\varrho\sigma}, \tag{45}$$
$$F^{\lambda\mu} = f^{\lambda\mu} - \eta^{\lambda\mu\tau\omega}\Phi_{\tau\omega}. \tag{45'}$$

Multiplikation ergibt

$$F_{\lambda\mu}F^{\lambda\mu} = f_{\lambda\mu}f^{\lambda\mu} - 2f_{\lambda\mu}\eta^{\lambda\mu\varrho\sigma}\Phi_{\varrho\sigma} + \eta_{\lambda\mu\varrho\sigma}\eta^{\lambda\mu\tau\omega}\Phi^{\varrho\sigma}\Phi_{\tau\omega}.$$

Setzt man im dritten Gliede wieder $\tau = \varrho$, $\omega = \sigma$; $\tau = \sigma$, $\omega = \varrho$, so erhält man sofort

$$F_{\lambda\mu}F^{\lambda\mu} = f_{\lambda\mu}f^{\lambda\mu} - 2f_{\lambda\mu}\eta^{\lambda\mu\varrho\sigma}\Phi_{\varrho\sigma} + 4\Phi_{\varrho\sigma}\Phi^{\varrho\sigma}. \tag{46}$$

Dies in (33) eingesetzt, läßt die bequemere Formel entstehen:

$$\delta \int \left\{ K - \frac{\varkappa}{8\pi} (f_{\lambda\mu} f^{\lambda\mu} - 2 f_{\lambda\mu} \eta^{\lambda\mu\varrho\sigma} \Phi_{\varrho\sigma} + 4 \Phi_{\lambda\mu} \Phi^{\lambda\mu}) - 6 u_\lambda u_\mu g^{\lambda\mu} \right\} \sqrt{g} \, \mathrm{d}x. \quad (47)$$

Jetzt können die g^{ik} variiert werden. Am besten geht man gliedweise vor. Die Variation von $K\sqrt{g}$ ist, wie man aus der Gravitationstheorie weiß:

$$K_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} K.$$

Ebenso ist die Variation von $f_{\lambda\mu} f^{\lambda\mu} \sqrt{g}$ geläufig. Sie lautet

$$2 (f_{i\lambda} f_k^{\lambda} - \tfrac{1}{4} g_{ik} f_{\lambda\mu} f^{\lambda\mu}).$$

Das dritte Glied in (47) ist

$$- 2 f_{\lambda\mu} \Phi_{\varrho\sigma} \eta^{\lambda\mu\varrho\sigma} \sqrt{g} = - 2 f_{\lambda\mu} \Phi_{\varrho\sigma} \delta^{\lambda\mu\varrho\sigma}.$$

Der erhaltene Ausdruck ist von den g_{ik} oder g^{ik} unabhängig. Seine Variation verschwindet. Für das vierte Glied hat man nach dem Muster des zweiten

$$8 (\Phi_{i\lambda} \Phi_k^{\lambda} - \tfrac{1}{4} g_{ik} \Phi_{\lambda\mu} \Phi^{\lambda\mu}).$$

Endlich schreibt man die Variation des letzten Gliedes sofort in der Form

$$- (6 u_i u_k - 3 g_{ik} u_\lambda u^\lambda).$$

Die Gravitationsgleichungen werden daher

$$K_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} K = 6 u_i u_k - 3 g_{ik} u_\lambda u^\lambda + \frac{\varkappa}{4\pi} \left\{ f_{i\lambda} f_k^{\lambda} - \frac{g_{ik}}{4} f_{\lambda\mu} f^{\lambda\mu} + 4 \left(\Phi_{i\lambda} \Phi_k^{\lambda} - \frac{g_{ik}}{4} \Phi_{\lambda\mu} \Phi^{\lambda\mu} \right) \right\}. \quad (48)$$

Multipliziert man links und rechts mit g^{ik}, so folgt

$$K - 2K = 6 u_i u^i - 12 u_\lambda u^\lambda, \quad K = 6 u_\lambda u^\lambda \quad (49)$$

und die Gravitationsgleichungen erhalten die einfachere Gestalt

$$K_{ik} = 6 u_i u_k + \frac{\varkappa}{4\pi} \left\{ f_{i\lambda} f_k^{\lambda} - \frac{g_{ik}}{4} f_{\lambda\mu} f^{\lambda\mu} + 4 \left(\Phi_{i\lambda} \Phi_k^{\lambda} - \frac{g_{ik}}{4} \Phi_{\lambda\mu} \Phi^{\lambda\mu} \right) \right\}. \quad (50)$$

Die durch $\varkappa$ dividierte rechte Seite von (48) ist der Energieimpulstensor T_{ik}. Aus der Gravitationstheorie ist bekannt, daß die Riemannsche Divergenz der linken Seite von (48) identisch verschwindet. Dasselbe gilt daher auch für den Energieimpuls: $\overset{*}{\nabla}_k T^{ik} = 0$. Wieder wird man diese Gleichung nicht als infinitesimalen Erhaltungssatz des Energieimpulses deuten wollen. Dazu wäre nötig, daß die Divergenz $\nabla_k T^{ik}$, gebildet nach unserer Drehübertragung, zu Null würde. Das ist aber nun tatsächlich

der Fall und dadurch gibt sich wieder die Einzigartigkeit des Übertragungstensors $S_{\lambda\mu}^{\ \nu}$ kund. Wir bilden die Drehdivergenz eines *symmetrischen* Tensors, wie es der Energieimpuls ist:

$$\Delta_k T^{ik} = \frac{\partial T^{ik}}{\partial x^k} + \Gamma_{lk}^{\ i} T^{lk} + \Gamma_{lk}^{\ k} T^{il} = \dot{V}_k T^{ik} + S_{lk}^{\ i} T^{lk} + S_{lk}^{\ k} T^{il}.$$

Das zweite Glied rechts verschwindet, weil $S_{lk}^{\ i}$ in l und k antisymmetrisch, T^{lk} aber symmetrisch ist. Das dritte Glied wird 0, weil S im zweiten und dritten Zeiger antisymmetrisch ist. Es verbleibt

$$\nabla_k T^{ik} = \dot{V}_k T^{ik}. \tag{51}$$

Die Drehdivergenz eines symmetrischen Tensors ist gleich der Riemannschen. Man ersieht, auch nach unserer Übertragung ist die Erhaltung des Energieimpulses gesichert. Wieder ist bekannt, daß daraus integrale Erhaltungssätze für Energie und Impuls folgen.

Ein Blick auf den elektromagnetischen Energieimpuls in (48) lehrt, daß die metrische Fundamentalform mit drei positiven und einer negativen Dimension anzusetzen ist, um ihn in der dortigen Gestalt zu erhalten:

$$-\mathrm{d}s^2 = g_{11}\,\mathrm{d}x^{1^2} + 2g_{12}\,\mathrm{d}x^1\,\mathrm{d}x^2 + \cdots + g_{00}\,\mathrm{d}x^{0^2}, \tag{52}$$

wo g_{11}, g_{22}, g_{33} positiv, g_{00} negativ sind. Das negative Vorzeichen auf der linken Seite besagt, daß ein zeitartiges $\mathrm{d}s$ reell, ein raumartiges imaginär sein soll.

Sowohl in N. II (11), wie auch in E. M. II (8) wird — wie schon angedeutet — neben das erste Vierersystem (28) der Maxwellschen Gleichungen ein zweites gesetzt, das der zweiten Maxwell-Gruppe entsprechen soll. Die angeführten Gleichungen sind ganz ähnlich gebaute, wenn auch nicht identische, dreizeigerige antisymmetrische Tensorgleichungen. Sie treten nicht als Identitäten, sondern als Forderungen auf. Solche Gleichungen kann es in der hier dargelegten Theorie nicht geben. Die fünf Feldgrößen U und φ_i sind durch die fünf Gleichungen (38) und (43) schon bestimmt. Weitere Feldgleichungen bedeuteten Überbestimmung. Dies ist der wesentliche Unterschied zwischen N. II und der jetzigen Arbeit. (In E. M. II sind außerdem noch die Gravitationsgleichungen ganz anders geartet.)

Wo aber ist dann eigentlich das zweite Maxwell-System zu suchen? Kraftvoll bricht sich hier die Auffassung Bahn, die schon in der Mieschen Theorie steckt, daß überall, wo $u_k \neq 0$, Materie vorhanden ist, daß also dort nicht die Maxwellschen Vakuumgleichungen, wie sie uns für $\mathfrak{D} = \mathfrak{E}$,

$\mathfrak{H} = \mathfrak{B}$ bekannt sind, gelten, sondern die Materiegleichungen anzuwenden sind:

$$\text{rot}\,\mathfrak{H} - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} = \mathfrak{s}, \quad \text{div}\,\mathfrak{D} = \varrho, \tag{53}$$

$$\text{rot}\,\mathfrak{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} = 0, \quad \text{div}\,\mathfrak{B} = 0. \tag{54}$$

(53) ist tatsächlich erfüllt durch die Gleichungen (28) für $F_{ik}(\mathfrak{D}, \mathfrak{H})$, (54), aber eben das zweite Maxwell-System ist eine Identität für den Tensor $f_{ik}(\mathfrak{E}, \mathfrak{B})$, die invariant in der bekannten Form zum Ausdruck gelangt:

$$\frac{\partial f_{ik}}{\partial x^l} + \frac{\partial f_{kl}}{\partial x^i} + \frac{\partial f_{li}}{\partial x^k} \equiv 0. \tag{55}$$

Die identisch erfüllte Gleichung $\text{div}\,\mathfrak{B} = 0$ besagt, daß es in unserer Theorie keinen wahren Magnetismus gibt, im Gegensatz zu E. M. II und N. II, wo magnetische Viererströme auftreten.

Der in (44) gegebene Ausdruck stellt als Divergenz von F^{il} den *wahren* Stromvektor dar, die in (43) auftretende zweigliedrige Summe

$$4\pi s^{i\prime} = 2\eta^{i\lambda\mu\nu} f_{\lambda\mu} u_\nu - 4 u_\pi \Phi^{i\pi} \tag{56}$$

hingegen als Divergenz von $f^{i\lambda}$ den *freien* Stromvektor. Auch für diesen gilt die Erhaltung, wie aus der schiefen Symmetrie von $f^{i\lambda}$ folgt. Der Unterschied zwischen freiem und wahrem Strom

$$\eta^{i\lambda\mu\nu} f_{\lambda\mu} u_\nu = \mathring{\nabla}_\lambda (f^{i\lambda} - F^{i\lambda}) \quad \text{ist nach (45')} \quad = \eta^{i\lambda\mu\nu} \mathring{\nabla}_\lambda \Phi_{\mu\nu}. \tag{57}$$

Durch Benutzung dieser Gleichheit gewinnt die wahre Stromdichte (44) die Gestalt

$$4\pi s^i = \eta^{i\lambda\mu\nu} \mathring{\nabla}_\lambda \Phi_{\mu\nu} - 4 u_\pi \Phi^{i\pi}. \tag{58}$$

Daraus ist klar ersichtlich, daß der statische Fall $u_0 \neq 0$, $\varphi_0 \neq 0$, u_i, $\varphi_i = 0$ $(i = 1, 2, 3)$ bezüglich Korpuskelkonstruktion ganz ausscheidet, denn er führt zu $\Phi_{\lambda\mu} = 0$, schließt also Ladungen aus. Es kommt als nächsteinfacher Fall nur der stationäre in Betracht. Wohl aber kann die statische Annahme: u_0 zeitunabhängig, alles andere 0 (woraus u_0 = konst. folgt), im Bau des Kosmos eine Rolle spielen.

Es soll aber hier über den formellen Teil nicht hinausgegangen werden.

Budapest, am 30. März 1934.

Eine allgemeine analytische Darstellung einer Klasse geschlossener Linienzüge in der Ebene.

Von **Gustav Grobe** in Hamburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1934.)

Es wird gezeigt, daß sich eine bestimmte Klasse geschlossener Linienzüge in der Ebene durch ein Gleichungenpaar darstellen läßt, wenn man die eine Koordinate als sich nach einem Kosinusgesetz ändernd ansieht. Die andere Koordinate ergibt sich dann in Gestalt einer Fourierschen Reihe. Für einige einfache Linienzüge wird das Gleichungenpaar aufgestellt und dabei noch abgeleitet, daß die eingeschlossene Fläche solcher Linienzüge gleich dem Inhalte der durch die Grundwellen der Koordinaten bestimmten Ellipse ist.

1. Einleitung. In der Technik und den Naturwissenschaften tritt häufig die Aufgabe auf, einen auf Grund von Versuchen gefundenen geschlossenen Linienzug durch eine analytische Darstellung wiederzugeben, um dadurch die unter Umständen zu Grunde liegende Gesetzmäßigkeit deutlicher zu erkennen und besser vergleichbar zu machen. Es sei hier nur auf die bei magnetischen Kreisprozessen auftretenden Hysteresesschleifen hingewiesen, die, auf rechtwinkligem Koordinatenpapier dargestellt, einen recht komplizierten Eindruck machen und denen trotzdem eine verhältnismäßig einfache Gesetzmäßigkeit zugrunde liegt, wie später noch gezeigt wird. Im folgenden soll für eine bestimmte Klasse solcher Linienzüge ein allgemeines Verfahren zu ihrer analytischen Darstellung entwickelt werden.

2. Die allgemeine Lösung. Es besteht folgender Satz: Jeder geschlossene Linienzug in einer Ebene, bei dem die umschlossene Fläche durch eine Gerade so in zwei Teile zerlegt werden kann, daß die Ordinaten der einzelnen Punkte des Linienzuges, bezogen auf die gewählte Gerade als X-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems, beim Durchlaufen der Kurve in einer Richtung nur *eine* Zone des Wachsens und *eine* Zone des Abnehmens zeigen, läßt sich durch ein Gleichungenpaar darstellen, indem gesetzt wird:

$$\left.\begin{aligned} y &= b_0 + b\cos t, \\ x &= a_0 + a[\cos(t+\gamma_1) + \alpha_2\cos(2t+\gamma_2) + \alpha_3\cos(3t+\gamma_3) + \cdots] \end{aligned}\right\} \quad 1a)$$

oder: $x = a_0 + a\sum_{k=1}^{\infty}\alpha_k\cos(kt+\gamma_k)$, worin $\alpha_1 = 1$.

Es erscheinen also die Koordinaten des einzelnen Kurvenpunktes als Funktionen einer unabhängigen Variablen t, und zwar ist y durch eine Konstante b_0 vermehrt um die einfache Kosinusfunktion der unabhängigen Variablen mit der Amplitude b gegeben, während x durch eine Fouriersche Reihe mit dem konstanten Gliede a_0 dargestellt wird.

Die Konstante b_0 läßt sich durch geeignete Wahl des Koordinatenanfangspunktes zum Verschwinden bringen. Es genügt hierzu offenbar, nach Wahl der Richtung der X-Achse diese so parallel zu sich selbst zu verschieben, daß die maximale positive Ordinate gleich der maximalen negativen wird. Dadurch gehen die Gleichungen (1a) über in:

$$\left.\begin{aligned} y &= b\cos t, \\ x &= a_0 + a\sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k \cos(kt + \gamma_k). \quad \alpha_1 = 1. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Daß diese Darstellung möglich ist, wird am besten an einem Beispiel gezeigt. Es möge der in Fig. 1 gezeichnete, aus den Geraden I bis VII zusammengesetzte Linienzug gegeben sein. Legt man das eingezeichnete Koordinatensystem zugrunde, so sind die einzelnen Geraden durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$y_{\mathrm{I}} = 3 + x, \quad y_{\mathrm{II}} = -(4 + 2x), \quad y_{\mathrm{III}} = 2 + 1{,}5\,x, \quad y_{\mathrm{VI}} = -(6 + x),$$
$$y_{\mathrm{V}} = -2 + x, \quad y_{\mathrm{VI}} = 0{,}5 - x, \quad y_{\mathrm{VII}} = 1 + 3x.$$

Die maximale positive Ordinate ist gleich 4, die zugehörige Abszisse gleich 1 und die maximale negative Ordinate gleich -4, die zugehörige Abszisse gleich -2. Berechnet man nun die einzelnen Werte x und y für die Eckpunkte und die dazugehörigen Winkel t, sowie die zu Zwischenwerten von t gehörigen Ordinaten und Abszissen, so gelangt man zu den Werten, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

Tabelle.

t	y	x	t	y	x
0°	4	1	180°	−4	−2
30°	3,46	0,46	210°	−3,46	−1,46
60°	2,00	−1,00	240°	−2,00	0
81°24′	0,667	−2,333	259°12′	−0,75	1,25
90°	0	−2	270°	0	0,5
98°13′	−0,571	−1,714	278°59′	0,625	−0,125
120°	−2,00	−2,667	300°	2,00	0,333
134°26′	−2,80	−3,2	330°	3,46	0,82
150°	−3,46	−2,54	360°	4	1

Die Tabelle zeigt unmittelbar, daß, wenn man für die Ordinaten einen einfachen harmonischen Verlauf voraussetzt, die Abszissen durch eine verzerrte periodische Funktion gegeben sind, die in der bekannten Weise durch eine Fouriersche Reihe dargestellt werden kann. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß eine ähnliche Gesetzmäßigkeit der Abszissen vorhanden sein muß, wenn die einzelnen Kurvenstücke nicht durch analytisch definierte Linienzüge gegeben sind, sondern einen beliebigen Verlauf

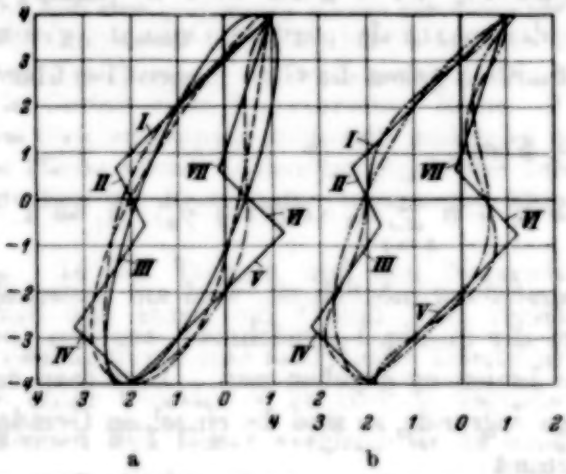


Fig. 1. Näherungsweise Darstellung eines geschlossenen Linienzuges mit Hilfe einer Fourierschen Reihe. I bis VII gegebener Linienzug.

a) ——— nur die Grundwelle der Abszisse wird berücksichtigt.
— — — die ersten beiden Harmonischen werden berücksichtigt.
—·— die ersten drei Harmonischen werden berücksichtigt.

b) — ·· — die ersten vier Harmonischen werden berücksichtigt.
— — — die ersten fünf Harmonischen werden berücksichtigt.

zeigen, wie es sich häufig bei Versuchsarbeiten ergibt. Zur eindeutigen Wiedergabe ist es nur erforderlich, daß sich die Ordinaten durch eine einfache Sinusschwingung eindeutig darstellen lassen.

Um aus den Werten der Tabelle oder aus solchen, die einer entsprechenden Versuchskurve entnommen sind, die zugehörigen Koeffizienten der Fourierschen Reihe zu ermitteln, kann man das bekannte Rechenverfahren von Runge anwenden. Schneller führt die Auswertung mit einem der zu diesem Zweck konstruierten „harmonischen Analysatoren" zum Ziele, z. B. mit dem von Dr.-Ing. O. Mader[1]). Mit diesem Apparat lassen sich die Werte der ersten 25 Glieder einer Fourierschen Reihe mit einer guten Genauigkeit ermitteln[2]). Mit einem solchen Apparat wurde die Analyse

[1]) Hersteller: Math. Mech. Institut A. Ott, Kempten, Allgäu. — [2]) Siehe F. Ackerl, Untersuchung über die Genauigkeit des harmonischen Analysators von Dr.-Ing. O. Mader, ZS. f. Instrkde. **48**, 375, 1928.

des hier gegebenen Linienzuges an der in Fig. 2 dargestellten Kurve ausgeführt. Es ergab sich:

$$y = 4 \cos t,$$
$$\begin{aligned} x = -0{,}722 &+ 1{,}82\,[\cos(t + 39^\circ 27') + 0{,}190 \cos(2t - 66^\circ 50') \\ &+ 0{,}159 \cos(3t - 37^\circ 30') + 0{,}086 \cos(4t + 44^\circ 50') \\ &+ 0{,}147 \cos(5t - 166^\circ 20') + 0{,}020 \cos(6t + 123^\circ 40') \\ &+ 0{,}096 \cos(7t - 7^\circ 0') + 0{,}015 \cos(8t + 156^\circ 0') \\ &+ 0{,}047 \cos(9t + 181^\circ 10') + 0{,}013 \cos(10t - 76^\circ 20') \\ &+ 0{,}029 \cos(11t + 15^\circ 20') + 0{,}006 \cos(12t + 41^\circ 50') \\ &+ 0{,}027 \cos(13t - 154^\circ 0') + 0{,}005 \cos(14t + 107^\circ 50')]. \end{aligned}$$

In der Fig. 1 sind neben dem gegebenen Linienzuge die Kurven dargestellt, die sich ergeben, wenn man nur die Grundwelle der Abszisse bzw. die ersten beiden Harmonischen usw. bis zu den ersten fünf Harmonischen

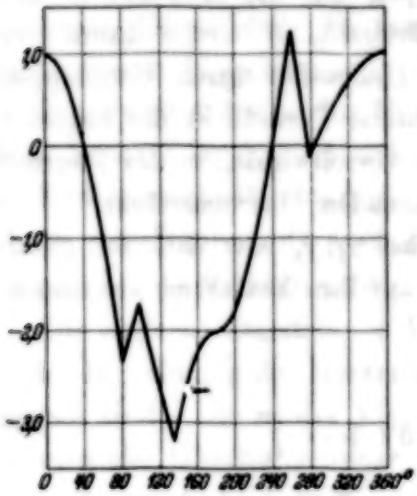


Fig. 2. Die periodische Funktion für die Abszisse des gegebenen Linienzuges.

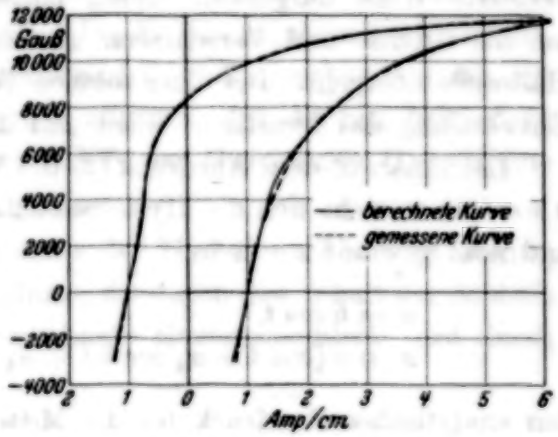


Fig. 3. Hystereseschleife.

berücksichtigt. Man erkennt, wie sich die berechneten Kurven mit jeder weiteren Harmonischen immer mehr dem gegebenen Linienzuge anschmiegen.

Legt man Wert darauf, auch den konstanten Faktor a_0 zum Verschwinden zu bringen, so kann man das jetzt durch ein nachträgliches Verschieben der Ordinatenachse erreichen. Hierzu muß offenbar in der Fig. 2 die t-Achse so liegen, daß die Summe der Inhalte der auf der positiven Seite von der X-Kurve und der Achse eingeschlossenen Flächenstücke gleich dem Gesamtinhalt der auf der negativen Seite eingeschlossenen ist, d. h. es muß die Y-Achse in der Fig. 1 um das Stück a_0 sinngemäß verschoben werden.

3. Anwendung auf besondere Fälle. Um noch einen tieferen Einblick in die hier beschriebene Methode zu bekommen, sollen noch einige besondere Fälle behandelt werden.

a) Hystereseschleife. Wendet man die gegebene Darstellungsweise auf die aus der Elektrotechnik bekannte Hystereseschleife (siehe Fig. 3) an, so gelangt man zu einem Gleichungenpaar von folgender Form:

$$\begin{aligned} y &= b \cos t, \\ x &= a\,[\cos(t+\gamma_1) + \alpha_3 \cos(3t+\gamma_3) + \alpha_5 \cos(5t+\gamma_5) + \cdots]. \end{aligned} \tag{2}$$

Es verschwinden hier in dem Ausdruck für x die geraden Harmonischen. Das hängt damit zusammen, daß die Hystereseschleife aus zwei gleichen, mit wachsendem t gleichsinnig durchlaufenen Ästen besteht. Legt man bei einem solchen Linienzuge das Koordinatensystem so, daß der in der positiven X-Ebene gelegene Teil durch Umklappen um die Ordinatenachse und nachfolgendes Umklappen um die X-Achse in den in der negativen X-Ebene gelegenen Teil übergeht, so wird x durch eine verzerrte Welle dargestellt, deren positive Halbwelle durch Umklappen um die t-Achse und Verschieben um eine halbe Periode in die negative Halbwelle übergeht. Bei einer solchen Welle verschwinden in der Fourier-Entwicklung das konstante Glied und die geraden Harmonischen.

Läßt man in dem Ausdruck (2) die Winkel γ_1, γ_2 usw. sämtlich gleich 0 werden, so zieht sich die Hystereseschleife auf ihre Mittellinie zusammen und man gewinnt somit in

$$\begin{aligned} y &= b \cos t, \\ x &= a\,[\cos t + \alpha_3 \cos 3t + \alpha_5 \cos 5t + \cdots] \end{aligned} \tag{2a}$$

den analytischen Ausdruck für die Mittellinie. Eine Linie kann als eine geschlossene Kurve aufgefaßt werden, die bei der Entwicklung in beiden Richtungen zu durchlaufen ist. Setzt man in den Gleichungen (2) die Koeffizienten α_3, α_5 usw. gleich 0, so artet die Hystereseschleife in eine Ellipse aus mit den Gleichungen

$$\begin{aligned} y &= b \cos t, \\ x &= a \cos(t+\gamma_1). \end{aligned} \tag{2b}$$

Dieses Gleichungenpaar ist innerhalb der hier gewählten Darstellungsweise der allgemeine analytische Ausdruck für eine Ellipse. Setzt man hier γ_1 wieder gleich 0, so wird die Ellipse zu einer geraden Linie; nimmt man γ_1 gleich 90^0 an, so wird eine Ellipse dargestellt, deren Hauptachsen in die Richtung der Koordinatenachsen fallen und bei der a und b gleich

den entsprechenden Halbachsen sind. Läßt man schließlich noch $b = a$ werden, so hat man die Darstellung eines Kreises.

Besonders interessant ist hier noch, daß der Flächeninhalt der durch die Gleichungen (2) dargestellten Hystereseschleife gleich dem Flächeninhalt der durch (2b) gegebenen Ellipse ist. Das folgt ohne weiteres aus dem Integral:

$$\int x\,\mathrm{d}y = -ab\int_0^{2\pi}[\cos(t+\gamma_1)+\alpha_3\cos(3t+\gamma_3)+\ldots]\sin t\,\mathrm{d}t.$$

Sämtliche Einzelintegrale in diesem Ausdruck, genommen zwischen den Grenzen 0 und 2π, sind gleich 0 bis auf das erste; es ist somit:

$$F = -ab\int_0^{2\pi}\cos(t+\gamma_1)\sin t\,\mathrm{d}t = ab\pi\sin\gamma_1.$$

Dieser Ausdruck stellt aber ebenso den Flächeninhalt der durch (2b) gegebenen Ellipse dar. Es besteht also die Tatsache, daß der Inhalt des geschlossenen Linienzuges (2) gleich dem der Ersatzellipse ist, die durch die Grundwellen der beiden Funktionen für die Koordinaten bestimmt ist. Diese Aussage beschränkt sich übrigens nicht auf Linienzüge von der Art der Hystereseschleife, sondern gilt ganz allgemein für die hier behandelte Klasse von Figuren, da auch das mit Hilfe der Gleichungen (1) gebildete Integral $\int x\,\mathrm{d}y$ denselben Wert hat.

Die einfache Darstellung des Inhalts der Hystereseschleife ist wichtig bei der Berechnung der Hystereseverluste, die durch den Inhalt der Schleife gegeben sind. Die in der Fig. 3 gezeichnete Hystereseschleife wird durch das spezielle Gleichungenpaar

$$y = 11810\cos t \text{ Gauß},$$

$$\begin{aligned} x = 3{,}93\,[&\cos(t+21^\circ 6') + 0{,}409\cos(3t+18^\circ 10') \\ &+ 0{,}133\cos(5t+9^\circ 40') + 0{,}047\cos(7t+5^\circ 0') \\ &+ 0{,}024\cos(9t+24^\circ 30')]\ \text{Amp/cm} \end{aligned}$$

dargestellt. Diese Werte wurden durch Messungen an einem Blechring gewonnen und sind in einer früheren Arbeit des Verfassers[1]) bereits mitgeteilt. Um zu zeigen, mit welcher Annäherung die analytische Darstellung

---

[1]) Gustav Grobe, Die Abhängigkeit des zur Aufrechterhaltung einer bestimmten mittleren Induktion in einem Körper mit rechteckigem Querschnitt erforderlichen Erregerfeldes und der Energieverluste von der Periodenzahl und dem Durchtrittsquerschnitt bei linearer Wechselmagnetisierung. Dissertation Technische Hochschule Braunschweig 1933.

die tatsächlich gemessenen Werte wiedergibt, ist die auf Grund der Meßwerte sich ergebende Kurve gestrichelt mit eingezeichnet.

b) Rechteck. Einen weiteren interessanten Sonderfall für die Anwendung des hier beschriebenen Verfahrens stellt das Rechteck dar. Wählt man die Mittellinien zu Koordinatenachsen, so lauten die beiden Funktionen für die Koordinaten:

$$\begin{aligned} y &= b \cos t, \\ x &= a\,[\cos(t + 90^0) - \tfrac{1}{3}\cos 3\,(t + 90^0) + \tfrac{1}{5}\cos 5\,(t + 90^0) - + \cdots]. \end{aligned} \tag{3}$$

Da das Rechteck in bezug auf die gewählte Ordinatenachse symmetrisch ist, ist x eine ungerade Funktion. Eine solche Funktion ist in eine reine Sinusreihe entwickelbar, was in unserer Darstellung dem Übergehen der Winkel γ_k zu 90^0, $3 \cdot 90^0$ usw. entspricht. Die Summe des Klammerausdrucks für x ist bekanntlich für alle Werte von t gleich $\frac{\pi}{4}$, außer für $t = 0$ und gerade Vielfache von 90^0. Hier wird die Summe gleich 0. Setzt man $b = a\frac{\pi}{4}$, so stellen die Gleichungen (3) ein Quadrat dar. Die Darstellung eines Rechtecks in dieser Form ist z. B. wertvoll bei der Untersuchung von symmetrischen Feldverteilungen in rechteckigen Leitern, bei denen die Linien gleicher Feldstärke durch ellipsenähnliche Kurven gegeben sind, die für die Mitte in einen Punkt und für den Rand in ein Rechteck ausarten.

Eine Anwendung des hier beschriebenen Verfahrens auf andere spezielle Figuren, wie Dreieck, Trapez usw., macht keinerlei Schwierigkeiten. Besonders einfach ist auch die Darstellung der Umrisse von Körpern geringsten Formwiderstandes, wie sie im Wasser- oder Luftschiffbau vorkommen. Die der Grundwelle und der zweiten Harmonischen entsprechende Kurve in Fig. 1 erinnert schon stark an die bekannte Tropfenform.

Potentialmessungen an Fadenstrahlen.

Von **Walter Rollwagen** in München.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1934.)

Aus früheren Untersuchungen[1]) mit Fadenstrahlen zog man den Schluß, daß ihre Entstehung an gewisse Raumladungsverhältnisse gebunden sei. Welchen Bedingungen diese genügen müssen, ist noch nicht untersucht. Diese Lücke auszufüllen, ist das Ziel dieser Arbeit.

I. Einiges Prinzipielle über Raumladungsmessungen.

Eine raumladungsbeschwerte Gasentladung ist durch vier Größen charakterisiert:

1. Potentiale im Gasraum.
2. Art der Ladungsträger.
3. Geschwindigkeiten dieser Träger.
4. Dichte der einzelnen Trägerarten der Entladung.

Hierzu stehen drei Meßmethoden zur Verfügung:

1. Sondenmessungen.
2. Geschwindigkeitsmessungen durch Gegenspannungsmethoden.
3. Ablenkungsversuche (Elektrostatisches Feld und magnetisches Feld).

Zu 1. Die sicherste Methode (weil unabhängig von der Geschwindigkeitsverteilung der Träger an der gemessenen Stelle) zur Ermittlung des Raumladungspotentials ist das Messen mit einer Glühsonde. Die Messung mit kalten Sonden liefert nur einwandfreie Ergebnisse, wenn die mit diesen Sonden gemessenen Charakteristiken gleichzeitig eindeutige Aufschlüsse über die Geschwindigkeitsverteilung der Träger geben.

Zu 2. Die Geschwindigkeitsmessungen durch Gegenspannungskurven werden gewöhnlich im Faraday-Käfig durchgeführt. Um Störungen der Entladung durch die variierte Meßspannung zu vermeiden, muß das Potential des Außenkäfigs unverändert auf Raumladungspotential an dieser Stelle gehalten sein. Nur dann ergeben die Messungen die richtigen Absolutwerte der Geschwindigkeiten; anderenfalls bildet sich vor dem Außenkäfig eine Raumladungsschicht, in der die Träger durch Nachbeschleunigung oder Verzögerung andere Geschwindigkeiten erhalten. Grundsätzlich ist es nur dann möglich, die richtige Geschwindigkeit zu messen, wenn der Absolut-

[1]) J. B. Johnson, Phys. Rev. **17**, 420, 1921; J. W. Buchta, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 581, 1925; E. Brüche, ZS. f. Phys. **64**, 186, 1930; **78**, 177, 1932; **78**, 26, 1932; Ann. d. Phys. **16**, 377, 1933; W. Ende, Phys. ZS. **32**, 942, 1931; E. F. Richter, Phys. ZS. **34**, 457, 1933.

wert des Raumladungspotentials unmittelbar vor dem Außenkäfig bekannt ist. Eine gute Erläuterung für die Notwendigkeit dieser Bedingung gibt die kritische Betrachtung einer Arbeit von F. L. Arnot[1]). Da des öfteren auf die Ergebnisse dieser Arbeit zurückgegriffen wird, die meines Erachtens einige Fehlschlüsse enthält, soll sie hier als Beispiel für die vorstehenden Überlegungen besprochen werden.

Arnot arbeitet offensichtlich mit einem Fadenstrahl („... it was quite sharp throughout its whole length, showing practically no tendency to diverge ..."). Senkrecht zur Strahlrichtung (Fig. 1), in 16 mm Abstand vom Strahl, befindet sich eine Anordnung von vier ineinandersteckenden Käfigen F zur Geschwindigkeitsanalyse der senkrecht zur Strahlrichtung wandernden positiven Ionen. Der Gasraum ist begrenzt von einem Metallgehäuse M. Anode, Metallgehäuse und Außenkäfig befinden sich auf gleichem Potential (Bezugspotential V_0). Die Messungen ergeben für den uns interessierenden Fall eine Ionengeschwindigkeit senkrecht zum Strahl von 1,45 Volt. Im zweiten Teil der Messungen wird der Käfig durch eine Zylindersonde von 9 mm Länge und 0,5 mm Durchmesser ersetzt, die parallel zur Strahlrichtung steht und senkrecht zum Strahl bewegt werden kann. Die Sondenmessungen sind analog den bekannten Untersuchungen Langmuirs durchgeführt[2]). Aus dem Verlauf der Meßkurven schließt Arnot auf Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung. Unter dieser Annahme ergibt dann eine Auswertung der Kurven:

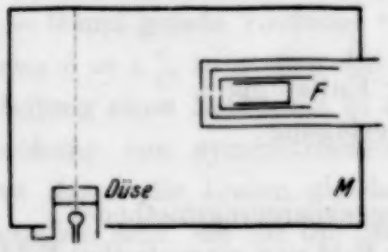


Fig. 1.
Anordnung von Arnot (schematisch).

1. Die Dichte der Elektronen für jeden Abstand vom Strahl.
2. Die mittlere Elektronentemperatur und daraus
3. das Raumladungspotential an der Meßstelle.

Arnot errechnet aus den Elektronendichten eine Potentialdifferenz von 1,42 Volt zwischen Strahl und 16 mm vom Strahl, also für die Stelle, an der sich im ersten Teil seiner Untersuchungen der Ionenkäfig befand. Die oben gemessene Ionengeschwindigkeit von 1,45 Volt erklärt er nun aus der mit der Sonde gemessenen Potentialdifferenz von 1,42 Volt für den gleichen Abstand. Dieser Schluß erscheint mir nicht erlaubt.

---

[1]) F. L. Arnot, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 361, 1930. — [2]) I. Langmuir, ZS. f. Phys. **46**, 271, 1928; I. Langmuir u. H. Mott-Smith, Gen. Electr. Rev. Reprint from Issues of July, Aug., Sept., Nov., Dec., 1924; Gen. Electr. Comp. Research Labor. No. 389.

Begründung. Für die Entfernung 6 mm vom Strahl ist eine vollständige Sondenmessung mitgeteilt. Es ergibt sich ein Raumpotential (V_R) von + 5 Volt gegen das Bezugspotential von 123 Volt. Also herrscht an dieser Stelle ein V_R von 128 Volt. Da die Elektronendichten als Funktion des Abstandes vom Strahl bekannt sind, können wir mit Hilfe der Boltzmannschen Gleichung den Potentialverlauf zwischen Strahl und Wand berechnen; denn wir kennen in der Gleichung:

$$\frac{n_A}{n_B} = e^{\frac{\varepsilon V_{AB}}{kT}};$$

alle Größen außer V_{AB}; $n_A n_B$ sind die Elektronendichten an irgend zwei Stellen A, B; ε ist die Ladung des Elektrons, k die Boltzmannsche Konstante; die Elektronentemperatur T ergibt sich aus der Neigung der ($\log J$) — V-Kurven (J ist der Sondenstrom). V_{AB} bedeutet die Potentialdifferenz zwischen den Punkten A, B. Kennen wir also *einen* Raumladungswert (128 Volt), so können wir alle anderen Werte berechnen. Fig. 2 zeigt die gemessenen Elektronendichten, einmal aus den ($\log J$) — V - Kurven ($V < V_R$), das andere Mal aus den J^2 — V-Kurven ($V > V_R$) ermittelt. Die daraus ermittelten Raumladungspotentiale sind in Fig. 3 dargestellt. Als Mittelwert aus allen n-Werten ergibt sich die mittlere Gerade und ein Strahlpotential von ungefähr 128,5 Volt. Wenn wir nun annehmen, daß dieser Potentialwert sich nicht ändert, wenn an Stelle der Glühsonde der Ionenkäfig tritt, so müßte, da sich der Außenkäfig auf einem Potential von 123 Volt befindet, eine Ionengeschwindigkeit von 128,5 — 123 = 5,5 (Volt) gefunden werden. Daß dies nicht der Fall ist, ist nicht verwunderlich. An der Stelle, an der sich der Außenkäfig befindet, herrscht ein Potential von 126,8 Volt; es wird aber durch Einbringen des Käfigs

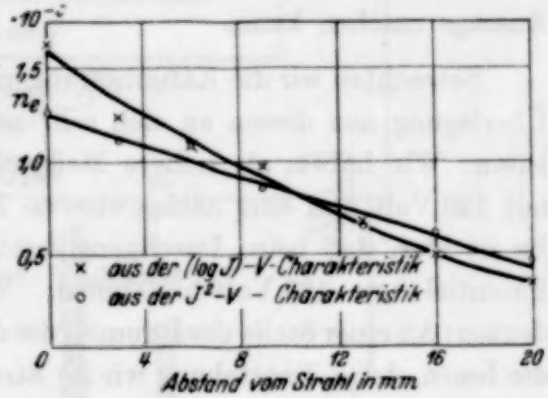


Fig. 2.

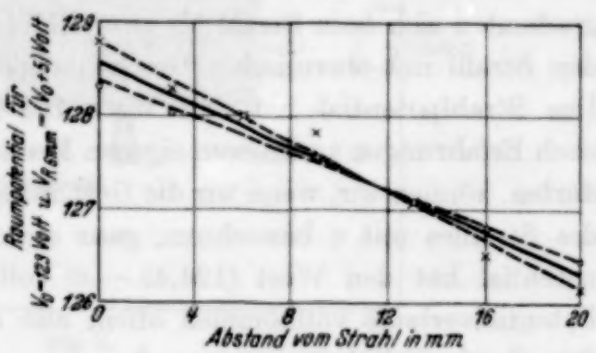


Fig. 3.

an dieser Stelle ein Potential von 123 Volt erzwungen. Dadurch wird also das Elektronen-Ionengleichgewicht an dieser Stelle gestört, weil ein Zugpotential für Ionen von 3,8 Volt erzeugt wird. Mit anderen Worten, es geht nicht an, diese Sondenmessungen mit den Geschwindigkeitsmessungen zu kombinieren. Denn es bleiben folgende Gesichtspunkte unberücksichtigt: Änderung des Strahlpotentials durch Einbringen des Ionenkäfigs, Wert des Raumladungspotentials vor dem Käfig und damit die Frage: wo haben die Ionen ihre Geschwindigkeit gewonnen?

Wir wollen hier die Sondenmessungen nicht weiter diskutieren, deren Absolutwerte mir zum mindesten unwahrscheinlich erscheinen. Die Verfälschung ergibt sich wahrscheinlich daraus, daß der Maxwell-Verteilung ein gerichteter Trägerstrom hoher Geschwindigkeit im Strahl überlagert ist, so daß es fraglich ist, ob man aus diesen Messungen eine eindeutige Aussage machen kann.

Betrachten wir die Käfigmessungen für sich, so können wir bei kritischer Überlegung aus diesen an sich sehr sorgfältigen Messungen folgendes ableiten: Wir haben als sichere Meßgrößen das Potential des Außenkäfigs mit 123 Volt und eine nachgewiesene Ionengeschwindigkeit von 1,45 Volt. Es ist klar, daß beim Durchgang durch den Außenkäfig die Ionen dieses Potential von 123 Volt annehmen. Wir können unser Ergebnis also so deuten: An einer Stelle des Raumes, die das Potential von 123 Volt hat, haben die Ionen, deren Entstehung wir im Strahl vermuten, eine Voltgeschwindigkeit von 1,45 Volt. Wenn wir nun annehmen, daß das Vorzeichen des Feldgradienten sich vom Strahl bis zum Käfig nicht ändert und daß die Ionen den Strahl mit thermischer Geschwindigkeit verlassen, so folgert daraus: Das Strahlpotential hat den Wert $123 + 1{,}45 = 124{,}45$ Volt. Da wir nach Erfahrungen an unseren eigenen Messungen die erste Annahme machen dürfen, können wir, wenn wir die Geschwindigkeit der Ionen beim Verlassen des Strahles mit v bezeichnen, ganz sicher folgendes sagen: Das Strahlpotential hat den Wert $(124{,}45 - v)$ Volt. Dabei bleibt die Frage des Potentialverlaufs vollkommen offen, also die Frage: wo haben die Ionen ihre Geschwindigkeit gewonnen?

II. Beschreibung der Apparatur.

Die im vorigen dargelegten Verhältnisse verlangen also bei Geschwindigkeitsmessungen die Kenntnis des Raumpotentials in unmittelbarer Nähe des Außenkäfigs und womöglich auch des Potentialverlaufs vom Käfig bis zum Strahl.

1. Mechanische Anordnung. Elektronenquelle war eine Oxydkathode (Bariumcarbonat auf dünner Nickelunterlage, von zwei glühenden Wolframdrähten durch Wärmeleitung geheizt). Von den Beschleunigungsblenden

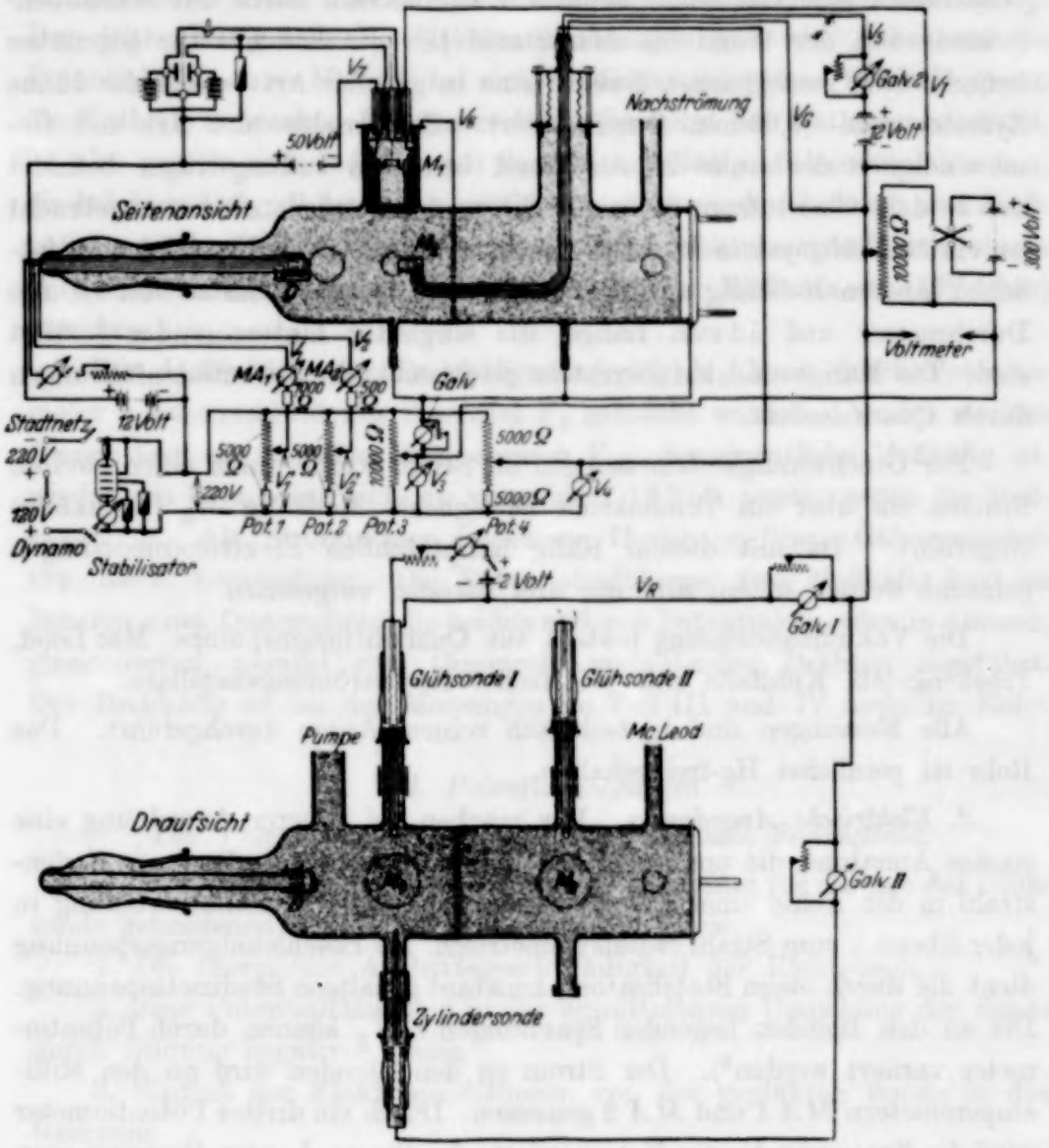


Fig. 4.

ist die äußere in Form einer Düse ausgebildet (Fig. 4). Die Blendenöffnungen haben 1 mm Durchmesser. Die Düse *D* sitzt auf einem Glasrohr, das mit einem Schliff axial in das Versuchsrohr eingeführt ist. Der eigentliche Strahlraum ist von einem engmaschigen Netz begrenzt, das der Rohrwand gut anliegt. Ungefähr in der Mitte des Rohres ist das Netz unterteilt, so daß nach Wunsch gleiche oder verschiedene Potentiale an

die beiden Netzteile angeschlossen werden können. In einem Abstand 4,5 cm von der Düse befinden sich die Sonden und Käfige.

Zur Messung des Potentialverlaufs kann in dem ersten seitlichen Glasstutzen eine Glühsonde senkrecht zum Strahl durch ein Schraubengewinde von der Wand bis zum Strahl bewegt werden. Ihr gegenüber befindet sich zum gleichen Zwecke eine in gleicher Art bewegliche dünne Zylindersonde (0,05 mm Durchmesser). Zur Analyse der Art und Geschwindigkeit der senkrecht zur Wand bewegten Ladungsträger befindet sich in dem Glasstutzen, der senkrecht zu den Sondenansätzen angebracht ist, ein Meßkäfigsystem M_1. Die einzelnen Käfige tragen bis auf den eigentlichen inneren Meßkäfig an ihrer Vorderwand je acht Schlitze von 0,1 mm Durchmesser und 12 mm Länge, die sorgfältig hintereinander justiert sind. Die Käfige sind auf Bernstein geschraubt, die Potentialzuführungen durch Quarz isoliert.

Für Geschwindigkeitsmessungen im Strahl wurde durch einen zweiten Stutzen ein über ein Tombakrohr beweglicher Meßkäfig M_2 (Drehkäfig) eingeführt. Da mit diesem Käfig hauptsächlich Elektronenmessungen gemacht werden sollen, sind nur drei Blenden vorgesehen.

Die Vakuumanordnung besteht aus Quarzdiffusionspumpe, Mac Leod, Trockengefäß, Kühlfalle und Wienscher Nachströmungskapillare.

Alle Messungen sind in technisch reinem Argon durchgeführt. Das Rohr ist peinlichst Hg-frei gehalten.

2. Elektrische Anordnung. Wir machen bei unserer Anordnung eine einzige Annahme, die uns wenig bedenklich erscheint: Verläuft ein Fadenstrahl in der Achse eines Zylinderrohres, so ist die Potentialverteilung in jeder Ebene $\perp$ zum Strahl radialsymmetrisch. Als Beschleunigungsspannung dient die durch einen Stabilisator[1]) konstant gehaltene Stadtnetzspannung. Die an den Blenden liegenden Spannungen $V_1 V_2$ können durch Potentiometer variiert werden[2]). Der Strom zu den Blenden wird an den Milliamperemetern MA 1 und MA 2 gemessen. Durch ein drittes Potentiometer wird die Spannung V_3 am Netz variiert; der Strom J_3 vom Gasraum zum Netz wird mit einem Zeigergalvanometer gemessen (J_3 = Wandstrom, Netzstrom). Die für die Sonden- und Geschwindigkeitsmessungen notwendige variable Spannung liefert eine Akkumulatorenbatterie, deren einer Pol, je nach der Art der Messung, auf Netzpotential V_3 oder Beschleunigungspotential V_2 gebracht wird. Die Sondenströme zur Glüh-

[1]) L. Körös u. R. Seidelbach, Arch. f. Elektrot. **26**, 539, 1932. — [2]) In allen Messungen ist $V_1 = V_2 = 219$ Volt.

sonde bzw. zur Zylindersonde werden galvanometrisch gemessen. Der Heizstrom der Glühsonde wird mit einem Amperemeter kontrolliert.

Der Außenkäfig des Meßkäfigsystems M_1 befindet sich immer auf Netzpotential. Am zweiten Käfig liegt die variable Gegenspannung V_J. Der dritte Käfig soll alle Elektronen abfangen und wird daher auf ein Potential V_7 von — 50 Volt, bei einigen Messungen von — 150 Volt, gegen die Kathode gebracht. Der innere Meßkäfig selbst hat Kathodenpotential, ist also positiv aufgeladen gegen den dritten Käfig; Sekundärelektronen, die bei dem Aufprall der Ionen gebildet werden, werden dadurch zum Meßkäfig zurückgeführt. Der Ionenstrom wird elektrometrisch mit einem Wulffschen Einfadenelektrometer am hohen Widerstand (10^{12} Ohm) gemessen.

Der Außenkäfig der Drehkäfiganordnung M_2 kann durch Potentiometer 4 auf verschiedenes Potential V_4 gebracht werden. An der zweiten Blende liegt die variable Meßspannung V_G; der eigentliche Meßkäfig ist, wieder um Sekundäreffekte zu vermeiden, 12 Volt positiv gegen die Meßspannung. Als Strommesser findet ein Hartmann-Braun-Galvanometertyp 158 B Verwendung. Die Potentialzuführung zum Meßkäfig liegt im Inneren eines Quarzrohres, die beiden anderen Potentiale werden in dünnen, glasisolierten, parallel zum Quarzrohr verlaufenden Drähten zugeführt. Der Drehkäfig ist bei den Messungen im Teil III und IV nicht im Rohr.

III. Potentialmessungen.

Der Potentialverlauf von der Wand bis zum Fadenstrahl.

A. Messungen mit der Glühsonde[1]). Als Meßfehler für die mit der Glühsonde gefundenen Absolutwerte kommen in Frage:

1. Die thermische Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen.

2. Eine Potentialfälschung in der unmittelbaren Umgebung der Sonde durch Bildung negativer Ionen.

3. Einfluß der Elektronendiffusion von der geglühten Sonde in den Gasraum.

Durch 1. und 3. wird ein positiveres Potential vorgetäuscht, durch 2. wird das Raumladungspotential an der Meßstelle erniedrigt. Es wurde mit der Glühsonde das Raumpotential gemessen, wenn *keine* Entladung im Rohr war und alle Metallteile auf gleichem Potential V gehalten waren. Dabei wurde ein Potential von + 2 Volt gegen V gemessen. Trotzdem ist keine quantitative Angabe zu machen, wie groß der Meßfehler bei einer

[1]) Handb. d. Experimentalphys. **13** [3], 465.

Entladung im Rohr ist. Es läßt sich nur sagen: die Elektronendiffusion wird kleiner werden, die Wirkung der negativen Ionen und der thermischen Austrittsgeschwindigkeit wird praktisch unverändert bleiben: Die Meßwerte werden um den Betrag von 1 bis 2 Volt über dem wirklichen Raumladungspotential der Meßstelle liegen. Für die Sicherheit der Relativmessungen, also Bestimmung des Feldgradienten, ist wichtig, ob dieser Fehler der Glühsondenmessung konstant ist. Dies trifft nur zu, wenn die Elektronendichten im Rohr konstant sind. Anderenfalls ändert sich die Zahl der von der Sonde in den Raum diffundierenden Elektronen. Da aber die Änderung der Elektronendichten in unseren Untersuchungen klein ist, dürfen wir den Meßfehler als konstant ansehen, so daß also die Relativmessungen richtig sind. Die Zahlenwerte sind für den gleichen Strahl auf 0,4 Volt reproduzierbar. Der Potentialabfall am Glühdraht bringt keinen Fehler, da das Meßpotential auf den negativen Pol der Sonde bezogen ist.

Da die Messungen immerhin jeweils mehrere Stunden in Anspruch nehmen, ist ein wesentliches Augenmerk auf die Konstanthaltung des Strahles zu richten. Bei den von mir hergestellten Kathoden ist es nicht zweckmäßig, den Strom zur ersten Blende konstant zu halten, da durch die ständige Umaktivierung der Oxydkathode der hier gemessene Strom kein Maß dafür ist, daß wirklich die gleiche Zahl Elektronen auch durch die Blenden geht. Als Maß für den „gleichen" Strahl wurde die Konstanthaltung von J_3 gewählt. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte rechtfertigte diese Maßnahme.

Gemessen wurden grundsätzlich nur Strahlen, die einwandfrei haarscharf begrenzt sind. Aus diesem Grunde wurde die Messung an möglichst lichtstarken Strahlen durchgeführt, weil hier die Beurteilung der Strahlschärfe sicher ist. Diese Forderung war immer erfüllt, wenn der Netzstrom $J_3 > 0$ war. Für $J_3 < 0$ war die Lichtstärke geringer und darum die Entscheidung über die Schärfe des Strahles unsicher. Wir beschränken uns also auf Stromwerte $J_3 > 0$.

Eingehende Beobachtungen zeigten (Ergebnisse s. unten) eine Abhängigkeit des Raumladungspotentials von dem Abstand des Strahles von der Wand. Kleine Verlagerungen des Strahles sind aber durch eine Umaktivierung der Kathode leicht möglich. Es ist deshalb zu fordern, daß die Abhängigkeiten, die wir jeweils untersuchen wollen, immer durch *direkte* Messung untersucht werden und nicht etwa durch Kombinieren von Meßreihen, die zeitlich weit auseinander liegen.

Verlauf und Ergebnisse der Messungen. Zur Messung des Raumladungspotentials als Funktion des Netzstromes J_3 wird bei jeder Meßreihe

die Beschleunigungsspannung V_2 und Netzspannung V_3 konstant gehalten. Die Änderung des Wandstromes J_3 wird durch Änderung der Emission der Kathode bewirkt. Die Wandströme J_3 sind von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-6} Amp. und werden im Diagramm in Skalenteilen angegeben. Diese Messung wird für verschiedene Netzspannungen V_3 und für verschiedene Entfernungen der Sonde vom Strahl durchgeführt. Es lassen sich daraus folgende Gesetzmäßigkeiten ableiten (Fig. 5):

1. Das Raumladungspotential V_R wächst mit wachsendem Netzstrom J_3 linear mit diesem.

2. Die Abhängigkeit des Raumladungspotentials V_R vom Wandstrom J_3 wird bei größeren Strahlabständen kleiner.

Zur Messung des Potentialgradienten als Funktion des Netzpotentials wird die Sonde bei einem konstanten Netzstrom J_3 von der Wand bis in

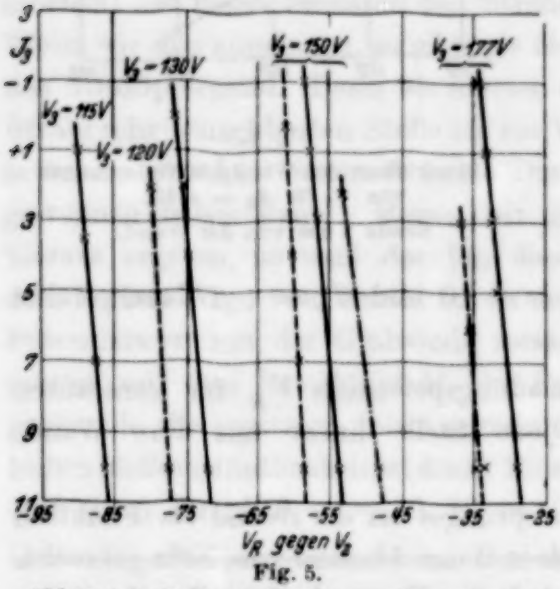


Fig. 5.
Abhängigkeit V_R/J_3 für die Sondenstellungen.
3 mm —·— 13,5 mm ——— } vom Strahl.
24,0 mm – – –
gemessen für verschiedene V_3.

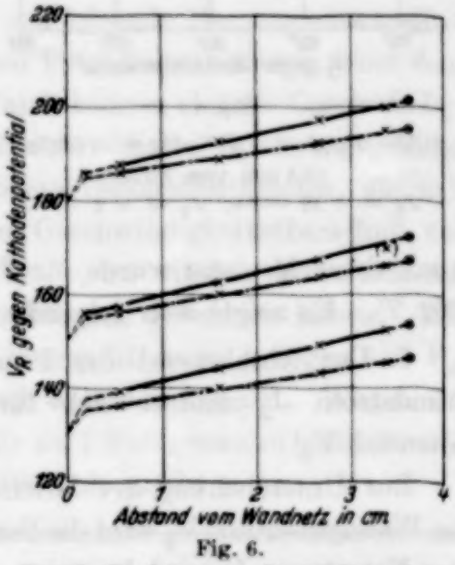


Fig. 6.
V_R als Funktion des Strahlabstandes.
für $J_3 = +10$ ———, $+2$ —·—
und $V_3 = 180$, 150, 130 Volt.

die Nähe des Strahles bewegt und für verschiedene Sondenstellungen das Raumladungspotential gemessen. Diese Meßreihe ist für $J_3 = +10$ und für $J_3 = +2$ durchgeführt. Die Ergebnisse (Fig. 6) zeigen folgende Gesetzmäßigkeiten:

3. Es bildet sich ein Zugpotential für Ionen zur Wand aus. Der Potentialgradient ist bis nahe zum Strahl und zur Wand konstant.

4. An der Wand bildet sich eine Raumladungsschicht, die einen Potentialsprung zur Folge hat.

5. Der Potentialgradient ist nur eine Funktion des Wandstromes, nicht des Wandpotentials (eine Abhängigkeit von der Gasart siehe später).

6. Der Gradient wächst mit positiver werdendem Wandstrom.

Wir untersuchten weiter die Abhängigkeit des Raumladungspotentials für eine bestimmte Stelle des Raumes von dem Netzpotential V_3.

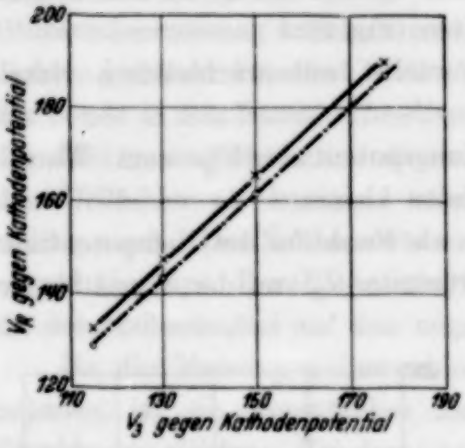


Fig. 7.

Abhängigkeit V_R/V_3 für eine Stelle 13,5 mm vom Strahl.
$J_3 = +10$ ——, $J_3 = +2$ —·—.

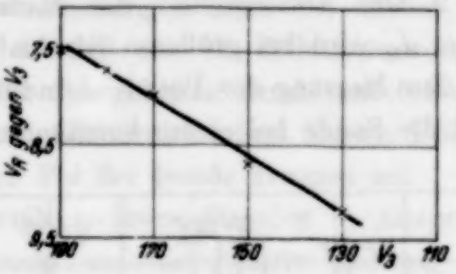


Fig. 8.

Abhängigkeit des Wandpotentialsprunges von V_3 für $J_3 = +10$.
Sonde 2 mm von der Wand.

Auch diese Messung wurde für $J_3 = +10$ und $J_3 = +2$ durchgeführt (Fig. 7). Es zeigte sich folgendes:

7. Der Absolutwert des Raumladungspotentials V_R für konstanten Wandstrom J_3 ändert sich für jede Stelle linear mit dem Wandpotential V_3.

Zur Untersuchung des Potentialsprunges an der Wand als Funktion des Wandpotentials V_3 wird die Sonde in 2 mm Abstand vom Netz gebracht. Der Netzstrom J_3 wird konstant gehalten. Es ergab sich (Fig. 8):

8. Der Wandpotentialsprung wächst mit fallendem Wandpotential.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Raumladungspotentials von dem Abstand des Strahles von der Wand wurde die Lage des Strahles durch magnetische Ablenkung beeinflußt. Es ergab sich bei Verkleinerung des Abstandes Strahl—Wand für eine bestimmte Sondenstellung:

9. Eine Vergrößerung des Absolutwertes des Raumladungspotentials V_R.

10. Eine Vergrößerung des Potentialgradienten.

Das gleiche Ergebnis wurde gefunden, wenn bei einem etwas exzentrisch aus der Düse kommenden Strahl durch Drehen der Düse die Lage des Strahles im Rohr verändert wurde.

Besprechung der Ergebnisse. Für die Zuverlässigkeit der hier mitgeteilten Messungen gilt alles, was wir zu Beginn dieses Abschnitts angeführt haben. Der Potentialsprung an der Wand läßt sich nach den Langmuirschen Überlegungen gut verstehen. Wir messen einen positiven Netzstrom, ziehen also Ionen aus der Entladung heraus. Es wird also unmittelbar vor dem Netz eine Schicht positiver Ionen sich bilden, die den Potentialsprung zu positiveren Werten verursacht.

B. Geschwindigkeitsmessungen an den senkrecht zum Strahl bewegten Ionen. Das Strahlpotential. Mit der Glühsonde im Strahl selbst zu messen, um das Strahlpotential zu bestimmen, ist nicht durchführbar, da die Ausdehnung der Glühsonde den Strahlquerschnitt merklich überschreitet. Dagegen haben wir durch Messung der Ionengeschwindigkeiten eine Möglichkeit, auf das Strahlpotential zu schließen, wenn wir eine einzige Annahme machen: die Ionen verlassen den Strahl mit thermischer Geschwindigkeit. Wenn wir dies annehmen, so gibt uns die nun folgende Messung einwandfrei das Strahlpotential. Denn wir kennen den Potentialverlauf von einer dem Strahl sehr benachbarten Stelle bis zur Wand, kennen also die Geschwindigkeit, die ein Ion maximal beim Durchlaufen dieses Spannungsgefälles gewonnen haben kann. Messen wir größere Geschwindigkeiten, als sich hieraus ergeben, so muß das Ion diesen Geschwindigkeitsüberschuß auf dem kurzen Wege vom Strahl bis zu der Stelle, wo wir den ersten sicheren Potentialwert mit der Glühsonde messen können, gewonnen haben. Wir messen mit dem Ionenkäfig M_1 die Spannungsdifferenz, bezogen auf V_3, gegen die die positiven Ionen gerade noch anlaufen können. Wegen der hohen Meßempfindlichkeit ist dieser Einsatz auf 1 Volt genau zu bestimmen[1]). Für einen Strahl $J_3 = +10$, $V_3 = +180$ Volt ergibt sich:

Gemessene Ionengeschwindigkeit Volt	Potentialdifferenz Wand (*A*)—Strahlnähe (*B*) (maximaler Geschwindigkeitsgewinn der Ionen auf dieser Strecke) Volt	Geschwindigkeit der Ionen an der Stelle *B* Voltgeschwindigkeit
29	21	29 − 21 = 8 Volt

d. h. unmittelbar am Fadenstrahl wächst das Potential auf einer Strecke von ungefähr 2 mm um 8 Volt an, wenn die Ionen den Strahl mit der Geschwindigkeit Null verlassen haben. Die Größe dieses Potentialsprunges wird mit Vergrößerung des Wandpotentials kleiner. Die gemessenen Ionengeschwindigkeiten geben uns nach der oben mitgeteilten Überlegung und

[1]) Eine Fälschung der Meßwerte durch Photoelektronen kommt wegen der mechanischen und elektrischen Anordnung des Käfigsystems nicht in Frage.

unter der eingangs gemachten Einschränkung das Strahlpotential. Es wurde die Abhängigkeit des Strahlpotentials von dem Wandpotential untersucht für die Netzströme $J_3 = +10$ und $J_3 = +4$. Die Ergebnisse sind aus Fig. 9 ersichtlich.

Besprechung der Ergebnisse. Unter der gemachten Einschränkung ergibt also dieses Versuchsergebnis mit Sicherheit das Strahlpotential. Wir können aber nicht Aufschluß bekommen über eine Potentialmulde, die sich vielleicht in unmittelbarer Nähe des Strahles befindet[1]). Der Geschwindigkeitsgewinn der Ionen bis zum negativsten Punkt der Potentialmulde wird durch das darauf folgende Anlaufen gegen den naheliegenden

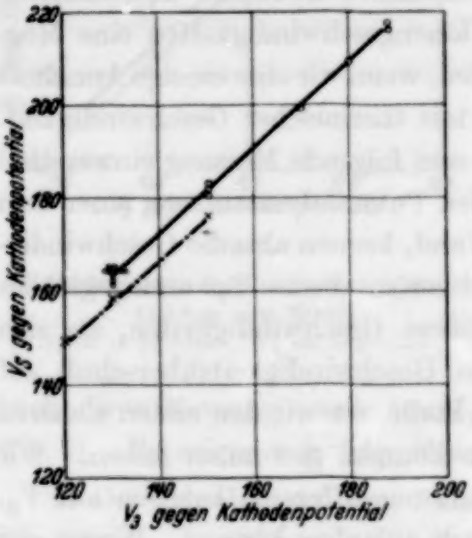


Fig. 9.

Abhängigkeit des Strahlpotentials V_S von V_3 für $J_3 = +10$ ——
$J_3 = +4$ — · —
(aus Ionengeschwindigkeitsmessungen).

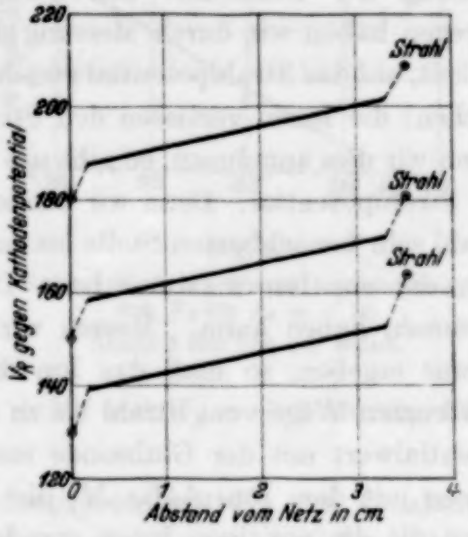


Fig. 10.

Potentialverlauf für einen Strahl $J_3 = +10$, $V_3 = 180$, 150, 130 Volt.

Potentialberg der Messung entzogen. Für den Potentialsprung unmittelbar am Strahl können wir auch hier die Langmuirschen Überlegungen heranziehen. Die langsamen Elektronen im Gasraum werden, dem Zugpotential folgend, auf den Strahl zulaufen, sich als Schlauch negativer Ladungsträger um ihn legen und so einen Potentialsprung zu negativeren Werten vom Strahl zu seiner unmittelbaren Umgebung verursachen.

C. Zusammenfassung der quantitativen Ergebnisse. Die in 1. und 2. mitgeteilten Meßergebnisse sind in Fig. 10 für einen Netzstrom $J_3 = +10$ zusammengestellt. Wir können zusammenfassend sagen:

---

[1]) K. Siebertz, Phys. ZS. **33**, 895, 1932.

Wir kennen den Potentialverlauf von der Wand bis in den Strahl für eine Stelle 4,5 cm von der Düse entfernt bei einer Gesamtstrahllänge von 25 cm und einem Rohrdurchmesser von 7 cm. Die Größe des Potentialgradienten ist auf 2% genau bestimmt. Die Größe des Potentialsprunges an der Wand und am Strahl ist unsicher wegen der Unsicherheit der mit der Glühsonde gemessenen Absolutwerte. Der Potentialverlauf in der unmittelbaren Umgebung des Strahles kann nicht eindeutig festgelegt werden, da eine durchaus denkbare Potentialmulde der Messung unzugänglich ist. Für jeden anderen Netzstrom $J_3 > 0$ ist der qualitative Potentialverlauf der gleiche. Die Art der Änderung der Meßwerte ist aus den oben gefundenen Gesetzmäßigkeiten zu erschließen.

IV. Qualitative Ergänzungs- und Kontrollmessungen.

Wenn die Überlegungen über den Potentialsprung an der Wand richtig sind, so muß für negative Wandströme am Netz wegen der sich ausbildenden Elektronenschicht ein Potentialsprung in umgekehrter Richtung auftreten. Dies konnte mit Glühsondenmessungen einwandfrei nachgewiesen werden. Diese Verhältnisse liegen bei der häufig gebrauchten Anordnung vor, daß das Wandpotential gleich dem Anodenpotential ist, weil hierbei negative Ströme zur Wand auftreten. Für den Potentialgradienten zwischen Wand und Strahl ergab sich bei diesen Messungen die gleiche Richtung wie bei den ersten Untersuchungen (Zugpotential für Ionen zur Wand), nur ist der Absolutwert viel kleiner (0,7 Volt/cm bei einem Netzstrom $J_3 = -15$ gegen 4,5 Volt/cm bei einem Netzstrom $J_3 = +10$).

Die Richtigkeit der Überlegungen betreffs der Raumladungsschicht bestätigt auch folgender orientierender Versuch: Wir überlassen das Wandnetz sich selbst, haben also kein Potential angeschlossen (es muß sich also ein stationärer Zustand ausbilden) und messen für irgendeine Sondenstellung das Raumladungspotential. Dann schließen wir das Netzpotential an und variieren es so lange, bis wir an der gleichen Stelle das gleiche Raumladungspotential messen. Dies ist gerade für diesen Wert V_3 der Fall, für den der Netzstrom $J_3 = 0$ ist. Das ist aber die Bedingung für einen stationären Zustand.

Abhängigkeit des Strahlpotentiales von der Strahllänge. (Qualitative Beobachtungen.) Es soll festgestellt werden, ob sich das Strahlpotential längs des Strahles ändert.

Eine erste Untersuchungsmöglichkeit ergibt sich, wenn wir von der Unterteilung des Netzes Gebrauch machen. Wir legen an beide Netzabschnitte das gleiche Potential und messen den Netzstrom, der zu jedem

Netzabschnitt fließt. Es zeigt sich, daß der Strom zu dem von der Düse entfernteren Netzabschnitt kleiner ist als der Strom zum ersten Netzabschnitt. Wir können das so erklären: Das Strahlpotential wird längs seines Weges negativer; es ist also das Zugpotential für positive Ionen im zweiten Netzabschnitt kleiner, also ändert sich der Netzstrom nach negativeren Werten. Erst wenn am zweiten Netzteil ein um 2 Volt negativeres Potential liegt als am ersten, messen wir an beiden Netzen den gleichen Strom.

In einem zweiten Versuch wurde mit der zweiten Glühsonde, die 15 cm von der Düse entfernt ist, das Raumladungspotential als Funktion des Abstandes vom Strahl gemessen. Die Messung ergibt, mit zunehmender Entfernung von der Düse, negativere Absolutwerte und einen kleineren Gradienten. Dieses Ergebnis läßt sich in gleicher Weise deuten.

Man kann für das Negativerwerden des Strahlpotentials folgende Erklärung geben: Die Ausbeute an positiven Ionen nimmt mit wachsender Strahllänge ab. Die Elektronen im Strahl haben durch die Ionisationsprozesse an Geschwindigkeit verloren. Dazu können die im Strahl bei den Ionisationsprozessen entstehenden langsamen Elektronen, wegen der Art der Potentialverteilung um den Strahl, den Strahl nicht verlassen und werden wegen ihrer kleinen Geschwindigkeit das Strahlpotential merklich nach negativeren Werten verändern.

Einen weiteren sicheren Beweis für das Negativerwerden des Strahlpotentials mit wachsender Strahllänge erhält man aus Versuchen mit Strahlen, die im Gasraum stecken bleiben. Wir verwenden hierzu wieder die Beschleunigungsspannungen $V_1 = V_2 = 219$ Volt und sorgen bei einem Netzpotential von $V_3 = 150$ Volt für einen einwandfreien Fadenstrahl. Variieren wir nun V_3 nach negativeren Werten bis zu $V_3 = 55$ Volt, so bleibt der Strahl 25 cm von der Düse entfernt im Gasraum stecken. Das „Steckenbleiben" ist visuell definiert: Wir sehen keine Leuchterscheinung mehr. Physikalisch gesprochen heißt das: Die lineare Geschwindigkeit der Elektronen reicht nicht mehr zur Anregung der Argonatome aus. Das ist besonders schön bei diesem Gas zu beobachten, weil kurz vor dem Steckenbleiben die Farbe des Strahls von Blau nach Rot umschlägt. Nun ist gerade das Anregungsspektrum für langsame Elektronen bei Argon rot und für schnelle blau. Für $V_3 = 20$ Volt ist die Strahllänge nur noch 4,5 cm. Eine Messung mit Glühsonde 1 unmittelbar hinter dem steckenbleibenden Strahl liefert $V_R = +33$ Volt gegen Kathode. Die Abhängigkeit der Länge des Strahls von der angelegten Netzspannung V_3 gibt Fig. 11. Als Maß für den gleichen Strahl mußte für diese Untersuchungen der Strom zur ersten Beschleunigungsblende J_1 konstant gehalten werden, was bei

diesen wenig Zeit in Anspruch nehmenden Meßreihen unbedenklich ist. Für $J_1 = 1{,}0$ mA liegt der Einsatz des Steckenbleibens bei $V_3 = 57$ Volt, für $J_1 = 2{,}2$ mA bei $V_3 = 54$ Volt. Umgekehrt ist der Strahl $J_1 = 1{,}0$ bei $V_3 = 10$ Volt noch 4 cm lang, der zweite Strahl noch 6,5 cm lang. Der steckenbleibende Strahl wird kurz vor seinem Ende diffus, eine Erscheinung,

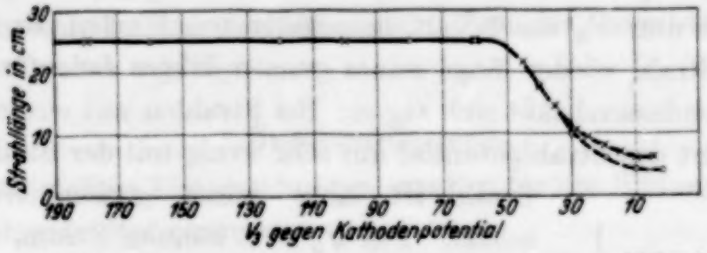


Fig. 11. Abhängigkeit der Strahllänge von V_3 für $J_1 = \begin{cases} 2{,}2 \text{ mA} \text{ ——}, \\ 1{,}0 \text{ mA} - - -. \end{cases}$

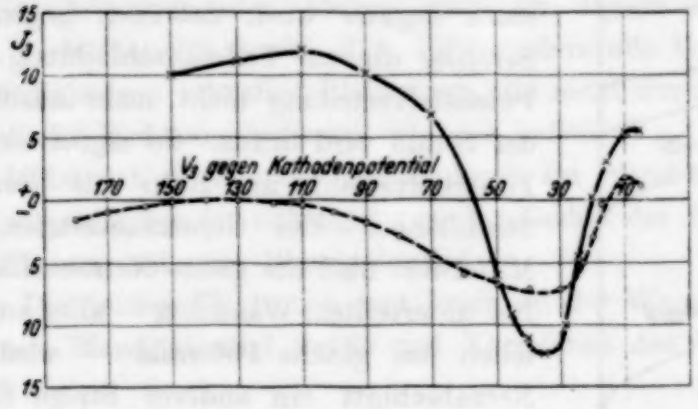


Fig. 12. Abhängigkeit J_3/V_3 für $J_1 = \begin{cases} 2{,}2 \text{ mA} \text{ ——}, \\ 1{,}0 \text{ mA} - - -. \end{cases}$

die im folgenden Abschnitt noch näher besprochen werden soll. Für J_3/V_3 ergibt sich folgende Abhängigkeit (Fig. 12): Es zeigt sich zunächst ein positiver Strom, der mit fallendem V_3 zunimmt. Grund: Es werden mehr Ionen aus dem Strahl herausgezogen. Von ungefähr $V_3 = 110$ Volt an nimmt der positive Strom ab, weil durch die Zerstreuung des Fadenstrahls an seinem Ende dort die elektronenkonzentrierende Wirkung wegfällt und darum mehr Elektronen zur Wand gelangen. Schließlich wird J_3 negativ und erreicht für $V_3 = 35$ Volt seinen tiefsten Wert und wird dann wieder positiv. Das diffuse Stück des Strahls ist nun sehr kurz, „pinselartig"; da vielleicht 90% der Strahllänge Fadenstrahl sind, überwiegt hier wieder der positive Strom.

Beim Beobachten der Strahlgüte zeigt sich, daß Strahlen, deren Wandstrom kleiner oder nur wenig größer als Null ist, längs des ganzen Weges

gleich scharf bleiben. Strahlen mit stark positivem Wandstrom (10 bis 20 Skalenteile) können von einem Netzpotential $V_3 = 150$ Volt an so eingestellt werden, daß sie kurz vor dem Rohrende diffus werden. Wir können das so erklären: Das Potential des Strahles ist längs seines Weges merklich negativer geworden; am Ende des Strahles hat das Wandpotential die Größe des Strahlpotentials erreicht, oder ist vielleicht sogar etwas positiver. Variieren wir nun V_3 um 5 Volt zu negativeren Werten, so ist der hier eingestellte Strahl wieder längs seines ganzen Weges fadenförmig.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Bei Strahlen mit einem Netzstrom $J_3 < 0$ variiert das Strahlpotential nur sehr wenig mit der Strahllänge; der Strahl ist längs seines ganzen Weges gleich scharf. Für $J_3 > 0$ können Strom, Druck und Wandpotential so gewählt werden, daß das Strahlpotential mit wachsender Strahllänge so stark negativ wird, daß sich gegen Ende des Strahles die zur Fadenstrahlbildung notwendige Potentialverteilung nicht mehr ausbilden kann; der Strahl wird diffus. So ergibt sich folgender Potentialverlauf im Rohr als Funktion der Strahllänge. Der Gesamtnetzstrom, d. h. der Mittelwert über die ganze Netzoberfläche, sei J_3. Bei unterteiltem Wandnetz — aber an allen Netzteilen das gleiche Potential — wird zu jedem Netzabschnitt ein anderer Strom fließen, und zwar wird er von stark positiven zu stark negativen Werten übergehen (da ja das Strahlpotential negativer wird). Die im ersten Teil des Strahles großen Potentialgradienten und starken Potentialsprünge in den beiden Raumladungsschichten werden mit wachsender Strahllänge kleiner; allmählich wird der Potentialsprung an der Wand verschwinden, nämlich für die Stelle, wo Wandpotential und Raumladungspotential unmittelbar vor der Wand einander gleich sind und Umkehrung des Vorzeichens des Wandpotentialsprunges erfolgt. Wenn der Gradient oder der Raumladungssprung am Strahl gleich Null geworden ist, wird der Strahl diffus (Fig. 13). Unsicher ist nur die Angabe der Stelle, für die der Strahl diffus wird. Denn wegen der Unsicherheit der Absolutwerte der Raumladungspotentiale kann experimentell nicht geprüft werden, ob ein Nullwerden des Potential-

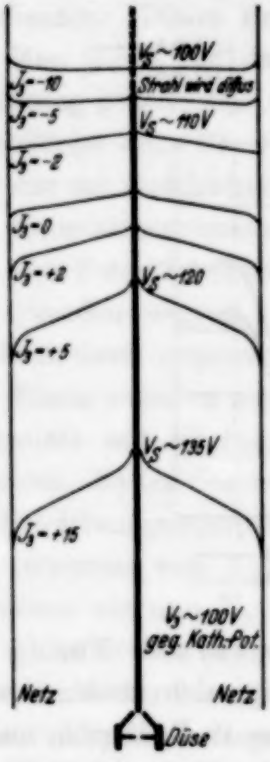


Fig. 13.
Qualitativer Potentialverlauf für einen am Ende diffus werdenden Strahl.

gradienten oder ein Nullwerden des Potentialsprunges am Strahl die notwendige Bedingung für die Zerstreuung des Fadenstrahles ist.

Messung des Potentialgradienten in Helium. Bei Messungen in Helium zeigte sich für $J_3 = +10$ ein Potentialgradient von 6,5 Volt/cm gegen 4,5 Volt/cm in Argon. Dabei mußte aber der Druck von der Größenordnung 10^{-2} mm Hg sein, gegen 10^{-3} mm Hg in Argon, da sonst keine Fadenstrahlen zustande kamen. Die Abhängigkeit von der Gasart und vom Druck wurde nicht weiter verfolgt.

Zusammenfassung.

Die mitgeteilten Untersuchungen ergeben für die Bildung eines Fadenstrahles folgende Bedingungen:

1. Der Potentialsprung am Fadenstrahl ist die notwendige Bedingung für die Konzentration der Strahlelektronen. Alle Elektronen, deren radiale Geschwindigkeitskomponenten kleiner sind, als diesem Potentialgefälle entspricht, verbleiben im Strahl, d. h. insbesondere alle langsamen Elektronen und diejenigen schnellen Elektronen, die nicht durch Stoßprozesse eine wesentliche Richtungsänderung erfahren haben.

2. Es bildet sich ein Zugpotential für Ionen zur Wand aus. Die Größe des Potentialgradienten ist abhängig von der Dichte der Elektronen und Ionen im Plasma und vom Wandpotential.

3. Die Dichte der Elektronen und Ionen an der Wand bestimmt für ein gegebenes Wandpotential Größe und Vorzeichen des Wandpotentialsprunges.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität unter Leitung von Herrn Professor Dr. Walther Gerlach durchgeführt. Ihm danke ich ebenso wie den Herren Professoren Dr. E. Rüchardt, Dr. W. Schütz und Herrn Dr. K. Siebertz für viele Anregungen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

München, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1934.

Über einige Wirkungen von Strahlen. VI.

Eine Erweiterung der statistischen Theorie der biologischen Strahlenwirkung. 1. Teil.

Von **B. Rajewsky** und **H. Dänzer** in Frankfurt a. M.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. April 1934.)

Es werden die Grundlagen der statistischen Theorie der Schädigung biologischer Objekte durch Strahlung erörtert. Der Geltungsbereich der ursprünglichen Theorie wird erweitert durch eine Verallgemeinerung der Schädigungsformel. Insbesondere wird der Erholungsfaktor berücksichtigt.

1. Allgemeine Grundlagen der statistischen Theorie der biologischen Strahlenwirkung.

Eine physikalische Darstellung des Schädigungsvorganges bei der biologischen Strahlenwirkung wurde zum ersten Male (1921) von Dessauer in seiner Theorie der biologischen Strahlenwirkung unternommen und dann auch von anderen Autoren [Blau und Altenburger, Crowther, Condon und Terril, Curie, Holweck und Lacassagne, Zuppinger und Meissner, Holthusen, Glocker, Wyckoff, Rajewsky, Herčik[1])] diskutiert und teilweise weiterverfolgt. Auch experimentelle Nachprüfungen der Theorie wurden mehrfach unternommen. Insbesondere von Glocker und Mitarbeitern ist diese Frage weiter gefördert worden. Der Theorie liegt die statistische Auffassung des Schädigungsvorganges zugrunde. Die den Schädigungsverlauf darstellenden Formeln werden dementsprechend unter Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung abgeleitet. Die Grundgleichung für die Schädigungswahrscheinlichkeit lautet nach Blau und Altenburger:

$$W_n(t) = 1 - e^{-\sigma t}\left\{1 + \frac{\sigma t}{1!} + \frac{(\sigma t)^2}{2!} + \cdots + \frac{(\sigma t)^{n-1}}{(n-1)!}\right\}. \qquad (1)$$

Wir wollen für diese Formel eine etwas verallgemeinerte Form vorschlagen, die, wie im nachfolgenden gezeigt wird, die in der ursprünglichen Theorie enthaltenen Überlegungen umfaßt, gleichzeitig aber auch für die Weiterentwicklung dieser Überlegungen geeignet ist und zwar

$$W_n(t) = 1 - e^{-r}\left\{1 + \frac{r}{1!} + \frac{r^2}{2!} + \cdots + \frac{r^{n-1}}{(n-1)!}\right\}. \qquad (2)$$

[1]) Literatur siehe: B. Rajewsky in Zehn Jahre Forsch. a. d. phys.-med. Grenzgebiet, S. 202, Leipzig, Verlag Thieme, 1931; R. Glocker, ZS. f. Phys. **77**, 653, 1932.

Hierbei bedeutet n eine ganze positive Zahl und ν eine Funktion $\nu(J, t)$ der Zeit sowie der Strahlenintensität.

Zur Ableitung der Gleichung (2) nehmen wir an, daß die Bestrahlung in jeder biologischen Einheit (z. B. Zellen, Bakterien u. dgl.) gewisse biologisch wirksame Ereignisse auslöst. Das Schicksal eines jeden Individuums soll dann besiegelt sein, wenn mindestens n „wirksame Ereignisse" stattgefunden haben. Worin diese wirksamen Ereignisse bestehen, und in welchen Zonen sie stattfinden, kann vorerst gleichgültig bleiben. Die Anzahl der wirksamen Ereignisse, welche *im Mittel* in t Sekunden eintreten, ist eine Funktion $\nu(J, t)$ der Zeit, sowie der Strahlenintensität. Über die Beschaffenheit dieser Funktion kann zunächst nichts ausgesagt werden.

Die Formel (2) ist aus folgenden einfachen Überlegungen ersichtlich: Im allgemeinen stellen sich Abweichungen von der erwarteten Anzahl ν der wirksamen Ereignisse während t Sekunden ein. Für die Wahrscheinlichkeit, daß eine biologische Einheit im Verlauf der t Sekunden n wirksame Ereignisse erlebt, folgt nach der Poissonschen Formel der Wahrscheinlichkeitsrechnung:

$$\frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!}.$$

Der Ausdruck hinter der 1 auf der rechten Seite der Gleichung (2) stellt also die Wahrscheinlichkeit dar, daß die biologische Einheit 0 oder 1 oder 2 oder ... $n-1$ wirksame Ereignisse erlebt hat. Auf der linken Seite der Schädigungsformel steht dann die Wahrscheinlichkeit, daß das biologische Objekt *mindestens* n wirksame Ereignisse erlebt hat. Bei dieser Ableitung der verallgemeinerten Schädigungsgleichung (2) haben wir lediglich die Voraussetzung gemacht, daß die Schädigung diskontinuierlich verläuft. Die Berechtigung dieser grundlegenden Voraussetzung läßt sich herleiten entweder aus der quantenhaften Struktur der Strahlung und der daraus resultierenden diskontinuierlichen Struktur der Strahlenwirkung oder außerdem aus der diskontinuierlichen Struktur des Bestrahlungsobjektes (Vorhandensein vieler diskreter strahlenempfindlicher Bereiche). Von dem gewählten Ausgangspunkt der Überlegung hängt die nähere Definition der „wirksamen Ereignisse", sowie die Form der Funktion $\nu(J, t)$ ab. Die Schädigungsgleichung (2) läßt dementsprechend verschiedene Auslegungen zu, je nachdem, welche Voraussetzungen über den Schädigungsverlauf gemacht werden (vgl. unten S. 415). Charakteristisch für diese Art der Behandlung des Problems der Strahlenwirkung ist die sich aus der Gleichung (2) ergebende S-förmige Kurve, die den Ablauf des Schädigungsvorganges in Abhängigkeit von der Zeit bzw. Dosis darstellt. Diese Folgerung der

Theorie wird ganz allgemein durch den Verlauf der experimentell gewonnenen Schädigungskurven bestätigt. Es ergeben sich in der Tat für viele biologische Strahlenwirkungen derartige Kurven. Man hat dementsprechend in der ersten Zeit nach der Aufstellung der Theorie verschiedentlich versucht, aus dieser Übereinstimmung weitgehende Schlußfolgerungen zu ziehen bezüglich der Natur der wirksamen Ereignisse und der elementaren biologischen Einheiten, die als primäre Wirkungszonen für die Ereignisse (Treffer) dienen. Demgegenüber hat in einer früheren Arbeit [1]) der eine von uns gezeigt [1]), daß solche Schlußfolgerungen im allgemeinen nicht statthaft und nur unter Einhaltung besonderer Bedingungen zulässig sind, die sich in der Hauptsache auf die Koordinierung der Wellenlänge der bei den Experimenten verwandten Strahlung und des als Testobjektes benutzten biologischen Materials (elementare biologische Einheiten) beziehen. Die theoretischen Formeln haben zunächst rein formale Bedeutung und können *erst, nachdem eine nähere Definition des Begriffes „wirksames Ereignis" (Treffer) und der mit dieser ersten Definition eng verbundenen Definition der „primären Wirkungszone" (Trefferbereich) festgelegt ist, einen physikalischen Inhalt bekommen und dementsprechend biologisch ausgelegt werden.*

Wird jedes wirksame Ereignis aufgefaßt als eine gewisse Anzahl von primären, praktisch gleichzeitig erfolgenden Strahlenwirkungen (Auslösung von sekundären Elektronen, Ionisierungs- oder Anregungsakte und dergleichen), so ist es naheliegend, ν der Zeit, sowie der Strahlenintensität proportional zu setzen. $\nu\,(Jt)$ kann dann in der Form geschrieben werden [vgl. Gleichung (1)]:

$$\nu\,(J, t) = \sigma t,$$

wobei σ eine der Strahlenintensität J proportionale Größe ist ($\sigma = \alpha J$). Danach läßt sich ν auch in die Form bringen $\nu = \alpha \cdot q$, wenn $q = J \cdot t$ die angewandte Strahlendosis darstellt.

In diesen Gleichungen liegt der eigentliche Ausgangspunkt für die öfters versuchte (Crowther, Curie, Condon und Terril, Glocker u. a.) Bestimmung der Größe der elementaren Treffbereiche aus den experimentell gewonnenen Schädigungskurven. Wie bereits erwähnt wurde (l. c.), ist ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß bei einer solchen Bestimmung die Definition des *wirksamen Ereignisses* die Definition der primären *Wirkungszone* im wesentlichen *vorbestimmt*, da diese Begriffe dem Sinn der Theorie

[1]) B. Rajewsky in Zehn Jahre Forsch. a. d. physik.-med. Grenzgebiet, S. 202. Leipzig, Verlag Thieme, 1931.

nach eng miteinander verbunden sind. Nach Crowther geschieht die Bestimmung des Treffbereiches in der Weise, daß man

$$\alpha = k \cdot m$$

setzt, wobei k ein Maß für die Anzahl der wirksamen Ereignisse und m die Masse der im Treffbereich enthaltenen Substanz bedeutet. Unter Annahme einer bestimmten Dichte der bestrahlten Substanz wird daraus die Ausdehnung des Treffbereiches gefolgert.

Einer solchen Bestimmung liegt offenbar die an und für sich willkürliche und in den Voraussetzungen der Theorie nicht enthaltene Annahme zugrunde, daß die durch die Strahlung geschädigte Substanz mit der Gesamtmasse m einen zusammenhängenden Bereich ausfüllt und nicht in der ganzen in Frage kommenden biologischen Einheit diskontinuierlich verteilt ist. (Näheres siehe Rajewsky, l. c., vgl. auch die Überlegungen in der Mitteilung VII, S. 421). Die Gleichungen (1), (2) enthalten keine zwingende Berechtigung dieser Annahme und somit auch keine unmittelbaren Anhaltspunkte für die nähere biologische Auslegung des Schädigungsvorganges.

Wenden wir uns nun einer solchen Auslegung zu, so ergeben sich zusammenfassend drei Möglichkeiten. Die durch den Strahleninsult verursachte Schädigung des Gewebes kann entstehen:

1. Als Resultat der Vergiftung des Gewebes durch die infolge der Strahlenwirkung gebildeten Substanzen (Zellzerfallsprodukte). In diesem Falle wird man zweckmäßig als wirksames Ereignis (Treffer) die Anreicherung einer bestimmten Giftmenge in der als elementare Einheit betrachteten Zone (z. B. Zelle, Zellkern) ansehen.

2. Als Resultat der Schädigung bestimmter lebenswichtiger Bereiche bzw. Organe der betrachteten biologischen Einheit (z. B. Chromosomen im Zellkern). In diesem Falle ist die vom theoretischen Standpunkt aus willkürliche Festlegung der primären Wirkungszone (hier zweckmäßig als „empfindlicher Bereich" bezeichnet) und der Anzahl solcher empfindlichen Bereiche in der biologischen Einheit für die Beschreibung des Schädigungsvorganges maßgebend.

3. Die theoretische Formel kann angewendet werden auch zur Beschreibung der Schädigung größerer biologischer Komplexe, bei denen die beobachtbare Schädigung erst als Endresultat einer langen Kette der Zwischenreaktionen auftritt. Diese letztere Betrachtungsweise ist sozusagen makroskopisch. Sie steht in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit den primären Vorgängen der Strahlenwirkung und wird je nach den Annahmen, die bezüglich der in Betracht gezogenen zu schädigenden

Individuen gemacht werden, verschiedene Resultate liefern. Es ist leicht einzusehen, daß eine solche Betrachtungsweise einen, wie gesagt, rein formalen Charakter trägt und nur selten zu irgendwelchen Schlußfolgerungen in bezug auf den Mechanismus der Strahlenwirkung führen kann.

Verständlicherweise fallen die meisten der bisher zur Untersuchung des Schädigungsvorganges herangezogenen Testobjekte und Endreaktionen der Strahlenwirkung in den Geltungsbereich der letztangeführten Deutungsmöglichkeit. Nur unter Hinzuziehung spezieller nicht immer ausreichend begründeter Annahmen können daher solche Untersuchungen zu der Lösung der Fragen nach den primären physikalischen und biologischen Vorgängen benutzt werden. Stellt man diese letzteren Fragen in den Vordergrund, so ergibt sich die unvermeidliche Forderung nach der oben erwähnten Koordinierung des Testobjektes und der Wellenlänge der benutzten Strahlung, unabhängig davon, welcher physikalische Vorgang (eine „Punktwärme", die Auslösung eines Photo- oder eines Rückstoßelektrons, die Absorption eines Quants, der Ionisierungsakt usw.) als primärer Vorgang der biologischen Wirkung angenommen wird.

Von Glocker wurde die Frage, welchen Einfluß dabei die Wellenlänge der einwirkenden Strahlung besitzt, eingehend untersucht. Die schönen von ihm erzielten Resultate sind in einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) zusammengestellt. Es sei diesbezüglich auf diese Arbeit verwiesen.

Die verallgemeinerte Formel (2) schließt auch die Fälle in sich, bei welchen die oben betrachtete Proportionalität $\nu = \sigma \cdot t$ nicht erfüllt ist. Abweichungen von der Proportionalität treten ein, wenn die zweite der auf S. 415 betrachteten Möglichkeiten in Rechnung zu ziehen ist. In jedem biologischen Individuum sei eine große Anzahl N strahlenempfindlicher Bereiche vorhanden. Genügt zur Abtötung des Individuums die Schädigung von n dieser Bereiche, so ist in diesem Fall das „wirksame Ereignis" mit der Schädigung eines Bereichs zu identifizieren. Bezeichnet man mit $w(t)$ die Schädigungswahrscheinlichkeit eines strahlenempfindlichen Bereiches nach einer Einwirkungsdauer der Strahlung von t Sekunden, so ergibt sich für ν

$$\nu = N \cdot w;$$

da w als Funktion der Zeit selbst durch eine S-förmige Kurve dargestellt wird, kann von einer Proportionalität von σ und t keine Rede mehr sein. Gleichung (2) schreibt sich dann in der Form[2]):

$$W_n(t) = 1 - e^{-NW}\left(1 + \frac{NW}{1!} + \frac{(N \cdot W)^2}{2!} + \cdots + \frac{(N \cdot W)^{n-1}}{(n-1)!}\right). \quad (3)$$

[1]) R. Glocker, ZS. f. Phys. **77**, 653, 1932. — [2]) Vgl. Teil II, Mitt. VII; H. Dänzer, ebenda **89**, 421, 1934.

Nähere Betrachtungen zu dieser Frage sind in der nächstfolgenden Mitteilung VII enthalten[1]).

2. Erweiterung der ursprünglichen Theorie unter Berücksichtigung der Erholung.

Eine weitere Modifizierung der ursprünglichen Formel ist für alle die Fälle notwendig, bei denen die Strahlenwirkungen in einem lebenden, sich entwickelnden Gewebe stattfinden. In diesem Falle ist für den Verlauf des Schädigungsvorganges charakteristisch und oft maßgebend die fast jede Schädigung begleitende Abwehrreaktion des Gewebes (Erholung). Soll durch die statistische Schädigungsformel der tatsächliche Verlauf der Reaktion wiedergegeben werden, so muß die Erholung des Gewebes mit in Rechnung gesetzt werden. Dies ist mit der Forderung gleichbedeutend, daß nicht nur eine gewisse Anzahl der wirksamen Ereignisse (Treffer), sondern auch ihre zeitliche Verteilung berücksichtigt werden muß. Eine exakte Darstellung des Verlaufs der Schädigung erfordert in diesem Falle die Kenntnis des Gesetzes, nach dem die einmal gesetzte Schädigung, die an sich noch nicht zur bleibenden Schädigung bzw. zum Tode des Individuums führt, abklingt. Es liegt nahe, dafür einen exponentiellen Verlauf anzunehmen.

Wir haben versucht, diesen Umstand bei der Ableitung der verallgemeinerten Schädigungsformel Rechnung zu tragen. Es ergaben sich jedoch sehr komplizierte Verhältnisse, die zunächst nur unter einer gewissen Schematisierung eine formelmäßige Darstellung zulassen.

Beobachtet man eines der biologischen Objektes längere Zeit, so lassen sich die Treffer auf der Zeitachse markieren, z. B.:

Fig. 1.

Für die Wahrscheinlichkeit, daß eine Zeitstrecke t frei bleibt von Treffern und der nächste Treffer erst im anschließenden Zeitelement dt erfolgt, ergibt sich bekanntlich der Ausdruck:

$$\sigma e^{-\sigma t} dt$$

daraus folgt für den mittleren Abstand τ zweier Treffer:

$$\tau = \int_0^\infty t \sigma e^{-\sigma t} dt = \frac{1}{\sigma}.$$

[1]) Diese Betrachtungsweise schließt in sich auch die Darstellung der Schädigung eines aus diskreten Einheiten zusammengesetzten biologischen Komplexes durch einen beliebigen Insult (z. B. Vergiftung durch eine Flüssigkeit), wobei w der Variabilität des biologischen Materials Rechnung trägt.

Für die Wahrscheinlichkeit der Trefferanordnung (Fig. 1) folgt also:

$$\mathrm{d}\,W = \sigma e^{-\sigma t_1}\,\mathrm{d}\,t_1 \cdot \sigma e^{-\sigma(t_2-t_1)}\,\mathrm{d}\,t_2 \cdot \sigma e^{-\sigma(t_3-t_2)}\,\mathrm{d}\,t_3 \cdot \int_{t-t_3}^{\infty} \sigma e^{-\sigma t}\,\mathrm{d}\,t.$$

Das letzte Integral stellt die Wahrscheinlichkeit dar, daß das Stück $t - t_3$ frei bleibt von Treffern, d. h. daß der vierte Treffer in irgendeinem Zeitintervall *jenseits* von t zu finden ist. Die Ausrechnung liefert:

$$\mathrm{d}\,W = \sigma^3 e^{-\sigma t}\,\mathrm{d}\,t_1\,\mathrm{d}\,t_2\,\mathrm{d}\,t_3\,.$$

Allgemein folgt für n Treffer:

$$\mathrm{d}\,W = \sigma^n e^{-\sigma t}\,\mathrm{d}\,t_1\,\mathrm{d}\,t_2 \cdots \mathrm{d}\,t_n\,.$$

Integriert man über alle Anordnungen der t_i, so muß der Poissonsche Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit von n Treffern erscheinen. In der Tat hat das Integral $\iiint \ldots \mathrm{d}t_1\,\mathrm{d}t_2 \ldots \mathrm{d}t_n$ den Wert:

$$\int\int\int \cdots \mathrm{d}\,t_1\,\mathrm{d}\,t_2 \cdots \mathrm{d}\,t_n = \frac{t^n}{n!},$$

denn ohne die einschränkende Bedingung:

$$0 < t_1 < t_2 < t_3 \ldots < t_n < t$$

stellt das Integral das Volumen t^n eines n dimensionalen Würfels dar. Der Wert t^n muß noch durch die Anzahl $n!$ sämtlicher Permutationen der t_i geteilt werden, um der obigen Ungleichung gerecht zu werden.

Die Erholungsfähigkeit der biologischen Objekte kann nun in folgender Weise in die statistische Theorie eingebaut werden:

Wir betrachten nur solche Trefferanordnungen *nicht* als tödlich, bei denen die einzelnen Treffer mindestens durch einen Zeitabstand δ voneinander getrennt sind, z. B. wie auf Fig. 2 angegeben:

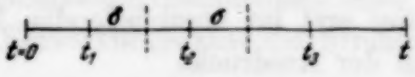


Fig. 2.

Für die Anzahl solcher Anordnungen erhält man im Falle von n Treffern den Ausdruck

$$\int_0^{t-(n-1)\delta} \mathrm{d}\,t_1 \int_{t_1+\delta}^{t-(n-2)\delta} \mathrm{d}\,t_2 \cdots \int_{t_{n-1}+\delta}^{t} \mathrm{d}\,t_n\,.$$

Dieses Integral läßt sich durch Anwendung der Substitutionen

$$\tau_2 = t_2 - \delta,\ \tau_3 = t_3 - 2\delta,\ \ldots\ \tau_{n-1} = t_{n-1} - (n-2)\,\delta,\ \tau_n = t_n - (n-1)\,\delta$$

auf die Form bringen:

$$\int_0^T \mathrm{d}\,t_1 \int_{t_1}^T \mathrm{d}\,\tau_2 \int_{\tau_2}^T \mathrm{d}\,\tau_3 \cdots \int_{\tau_{n-1}}^T \mathrm{d}\,\tau_n = \frac{T^n}{n!}$$

$(T = t - (n-1)\,\delta)$.

Die Zahl derjenigen Anordnungen, die Doppel- oder Mehrfachstöße enthalten, d. h. bei denen die Abstände benachbarter Treffer nicht immer größer als δ sind, ergibt sich also zu:

$n = 2$	$\frac{t^2}{2!} - \frac{(t-\delta)^2}{2!}$
$n = 3$	$\frac{t^3}{3!} - \frac{(t-2\,\delta)^3}{3!}$
$n = 4$	$\frac{t^4}{4!} - \frac{(t-3\,\delta)^4}{4!}$

Multipliziert man diese Ausdrücke der Reihe nach mit

$$\sigma^2 e^{-\sigma t},\ \sigma^3 e^{-\sigma t},\ \sigma^4 e^{-\sigma t} \ldots$$

so folgt durch Addition die Wahrscheinlichkeit, daß ein Objekt unter den neuen Voraussetzungen durch zwei oder mehr Treffer getötet wurde:

$$p = \frac{\delta}{t},$$

$$W = 1 - e^{-\sigma t}\left(1 + \frac{\sigma t}{1!} + \frac{\sigma^2 t^2}{2!}(1-p)^2 + \frac{\sigma^3 t^3}{3!}(1-2p)^3 + \cdots + 0\right). \quad (4)$$

Die Reihe bricht ab, wenn $1 - \mu p$ gleich 0 geworden ist, d. h. wenn alle Anordnungen wirksame Koinzidenzen enthalten.

Für $p = 0$ ergibt sich, wie vorauszusehen ist: $W = 0$. Der Ausdruck W unterscheidet sich von dem aus Gleichung (1) für $n = 2$ sich ergebenden durch das Hinzutreten von Korrektionsgliedern, die eine Abflachung der ursprünglichen Schädigungskurve bewirken (vgl. Fig. 3). Wie die Fig. 3 zeigt, nähert sich die Kurve für $p = {}^1/_5$ und $n = 2$ schon beträchtlich der Schädigungskurve für $n = 3$.

Da die Zeit t in p enthalten ist, so hängt W nicht allein von der Dosis σt ab, sondern auch von t selbst. Bei großer Verdünnung der Strahlendosis ist t praktisch 0, so daß kaum eine Schädigung zustande kommt.

Für eine Verallgemeinerung der der Formel (4) zugrunde liegenden Voraussetzungen bieten sich mehrere Möglichkeiten. Es liegt im Wesen einer biologischen Problemstellung, daß nicht mit Sicherheit die für einen kon-

kreten Fall in Betracht kommenden Voraussetzungen angegeben werden können. Um zu übersehen, in welcher Weise Gleichung (3) bei Abänderung der Voraussetzungen zu modifizieren ist, wollen wir folgende Annahme näher diskutieren, die zu einem, wie sich zeigen wird, leicht übersehbaren Resultat führt: es werde angenommen, daß Doppelstöße zu bleibenden Schädigungen des Individuums führen, daß zum Tod dagegen mindestens zwei Doppelstöße oder ein Dreifachstoß notwendig sind. Zur Lösung dieser Aufgabe ist der folgende Hilfssatz nützlich, der sich leicht mit Hilfe der oben angegebene Methode verifizieren läßt: es seien auf der Zeitachse n Treffer $t_1, t_2, t_3 \ldots t_n$ gegeben. Wir betrachten Anordnungen, bei denen m Abstände zwischen Nachbarpunkten größer als δ sind. Dann folgt für die Zahl solcher Anordnungen:

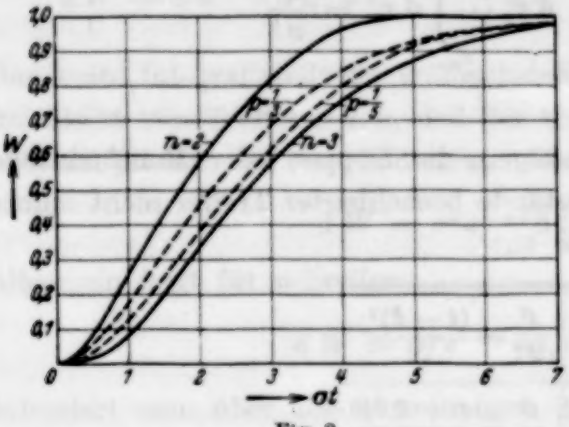


Fig. 3.

$$A^{(n)}_{m\delta} = \frac{(t - m\,\delta)^n}{n!}.$$

Unter Benutzung dieses Hilfssatzes läßt sich der Reihe nach für $n = 3$, $n = 4$, $n = 5 \ldots$ die Anzahl solcher Anordnungen berechnen, die *nicht* zum Tode des Individuums führen. Wir verzichten auf die nähere Durchführung der (etwas umständlichen) Rechnung und begnügen uns mit der Angabe der für diesen Fall modifizierten Schädigungsformel:

$$W = 1 - e^{-\sigma t}\Big(1 + \frac{\sigma t}{1!} + \frac{\sigma^2 t^2}{2!} + \frac{\sigma^3 t^3}{3!} + \frac{\sigma^4}{4!}\{3A^{(4)}_{\delta} - 3A^{(4)}_{2\delta} + A^{(4)}_{3\delta}\} + \frac{\sigma^5}{5!}\{6A^{(5)}_{2\delta} - 8A^{(5)}_{3\delta} + 3A^{(5)}_{4\delta}\} + \frac{\sigma^6}{6!}\{10A^{(6)}_{3\delta} - 15A^{(6)}_{4\delta} + 6A^{(6)}_{5\delta}\} + \cdots\Big).$$

Frankfurt a. M., Inst. f. physik. Grundlagen d. Med. an der Universität.

Über einige Wirkungen von Strahlen. VII.

Eine Erweiterung der statistischen Theorie der biologischen Strahlenwirkung. 2. Teil.

Von **H. Dänzer** in Frankfurt a. M.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. April 1934.)

Mit Hilfe bekannter Ansätze der Wahrscheinlichkeitsrechnung wird ein für die Theorie der Strahlenschädigung biologischer Objekte wichtiger Fall näher erörtert.

Der ursprünglichen Schädigungstheorie, die in der Schädigungsformel [vgl. die Mitteilung VI [1]), Gleichung (1) und (2)] ihren mathematischen Ausdruck findet, liegt bekanntlich die folgende Voraussetzung zugrunde: das biologische Objekt ist dann als geschädigt zu betrachten, wenn es mindestens n Treffer von Photo- oder Streuelektronen erhalten hat. Die Zahl n kann nicht universell festgelegt werden, ihre Wahl ist so zu treffen, daß eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erzielt wird. Wie in der Mitteilung VI gezeigt wurde, sind verschiedene Möglichkeiten für den Mechanismus der biologischen Strahlenreaktionen in Betracht zu ziehen. Bei der Ableitung der verallgemeinerten Schädigungsformel [Mitteilung VI, Gleichung (2)] wurde die Wahrscheinlichkeit, daß ein biologisches Objekt nach einer Einwirkungsdauer der Strahlung von t Sekunden genau n „Treffer" erhalten hat (an Stelle der erwarteten Zahl ν), angesetzt in der Poissonschen Form:

$$\frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!}.$$

Es gibt Fälle, bei denen die Voraussetzungen des Poissonschen Grenzfalles nicht zutreffen, so daß auf die Newtonsche Formel zurückgegriffen werden muß. Ein sehr einfacher Fall dieser Art liegt vor, wenn wir annehmen, daß jedes biologische Objekt N lebenswichtige Bereiche enthält, deren Schädigung den Tod des Individuums im Gefolge hat. Die folgenden Überlegungen sind nicht auf Strahlenschädigungen beschränkt, sondern gelten auch bei kontinuierlich einwirkenden Schädigungen, etwa für Vergiftungen. Genügt schon die Schädigung eines jeden dieser Bereiche, um den Tod des biologischen Individuums herbeizuführen, so läßt sich die

---

[1]) B. Rajewsky und H. Dänzer, ZS. f. Phys. **89**, 412, 1934.

Schädigungswahrscheinlichkeit W für die Schädigung des Objektes sofort angeben. Unter $w(t)$ sei die Schädigungswahrscheinlichkeit für jeden der N Bereiche verstanden. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit W ist dann offenbar

$$W(t) = 1 - (1 - w)^N, \tag{1}$$

denn $(1 - w)^N$ bedeutet die Wahrscheinlichkeit, daß keiner der N Bereiche getroffen wurde. Über die Beschaffenheit der Funktion $w(t)$ wurde keine spezielle Voraussetzung gemacht. Doch können wir annehmen, daß $w(t)$ durch eine S-förmige Kurve dargestellt werden kann, die im Falle der Vergiftung die biologische Variabilität wiederspiegelt.

Wir wollen die Voraussetzungen des eben betrachteten Falles verallgemeinern, indem wir fordern: das Schicksal des Individuums ist dann besiegelt, wenn mindestens n Bereiche geschädigt sind. Dann wird es wesentlich darauf ankommen, wie die Treffer über die verschiedenen Bereiche verteilt sind.

Man sieht leicht, daß unser Problem mit Hilfe der Newtonschen Formel der Wahrscheinlichkeitsrechnung gelöst werden kann: für die Wahrscheinlichkeit, daß zwischen $t = 0$ und $t = t$ genau n Bereiche geschädigt wurden, folgt nämlich der Newtonsche Ausdruck:

$$\binom{N}{n} w^n (1 - w)^{N-n}.$$

$w^n (1 - w)^{N-n}$ stellt die Wahrscheinlichkeit dar, daß n *bestimmte* Bereiche geschädigt wurden, die anderen dagegen unversehrt blieben.

Das Auftreten des Faktors $\binom{N}{n}$ bedeutet in unserem Fall, daß die Schädigungswahrscheinlichkeit nicht davon abhängen soll, *welche* von den N Bereichen geschädigt wurden. Das Schicksal des Individuums soll allein von der *Anzahl* n der geschädigten Bereiche abhängen. Wir sehen also davon ab, den einzelnen Bereichen ein verschiedenes Gewicht für die Schädigung des Objektes beizulegen. Da das Individuum erst recht geschädigt ist, wenn mehrmals n Bereiche zerstört wurden, so folgt für die gesuchte Schädigungswahrscheinlichkeit W:

$$W = \sum_{\mu=n}^{\mu=N} \binom{N}{\mu} w^\mu (1 - w)^{N-\mu}. \tag{2}$$

Diese Formel gilt natürlich nur, wenn nicht noch andere Reaktionen entstehen oder parallel laufen. Da w als eine Funktion der Zeit zu betrachten ist, so gilt dasselbe für W[1]).

Ist $n < N$, so empfiehlt sich die Addition und Subtraktion des Ausdruckes

$$(1-w)^N + \binom{N}{1} w\,(1-w)^{N-1} + \cdots + \binom{N}{n-1} w^{n-1}\,(1-w)^{N-n+1},$$

dann folgt

$$W = 1 - \left\{(1-w)^N + \binom{N}{1} w\,(1-w)^{N-1} + \cdots + \binom{N}{n-1} w^{n-1}(1-w)^{N-n+1}\right\},$$

oder

$$W = 1 - (1-w)^N \left\{1 + \binom{N}{1}\frac{w}{1-w} + \binom{N}{2}\left(\frac{w}{1-w}\right)^2 + \cdots + \binom{N}{n-1}\left(\frac{w}{1-w}\right)^{n-1}\right\},$$

unter den Voraussetzungen des Poissonschen Grenzfalles (N eine große Zahl, sowie $N \gg N\,w$) geht die letzte Gleichung in Gleichung (3) des Teils VI über:

$$W = 1 - e^{-N\cdot w}\left(1 + \frac{N\cdot w}{1!} + \frac{N^2 w^2}{2!} + \cdots + \frac{(N\,w)^{n-1}}{(n-1)!}\right).$$

Für große Zahlen N, ohne die Voraussetzung $w \ll 1$, tritt die Gaußsche Näherung in Kraft:

$$\binom{N}{\mu} w^{\mu}\,(1-w)^{N-\mu} = \frac{e^{-z_\mu^2}}{\sqrt{2\,\pi\,N\,w\,(1-w)}};\quad Z_\mu = \frac{\mu - N\cdot w}{\sqrt{2\,N\,w\,(1-w)}}.$$

Ändert sich μ um 1, so erleidet z_μ die Änderung:

$$\Delta Z_\mu = \frac{1}{\sqrt{2\,N\,w\,(1-w)}}.$$

Im Falle großer N darf dann die Summe in Gleichung (2) durch ein Integral ersetzt werden. Es folgt:

$$W = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{Z = \frac{n - N\cdot w}{\sqrt{2\,N\,w\,(1-w)}}}^{Z = \frac{N - N\cdot w}{\sqrt{2\,N\,w\,(1-w)}}} e^{-Z^2}\,\mathrm{d}Z = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{n - N\,w}{\sqrt{2\,N\,w\,(1-w)}}}^{\infty} e^{-Z^2}\,\mathrm{d}\,Z,$$

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur*: Ganz analoge Überlegungen führen im Falle der Strahlenschädigung zu einer Berechnung von w. Der eingestrahlten Dosis mögen $\mathfrak{M}$ „wirksame Ereignisse" (Treffer) entsprechen, die sich zum Teil über die N Bereiche verteilen. Sind zur Schädigung jedes Bereichs m Treffer notwendig, so ergibt sich analog zu $g\,(z)$

$$w = \sum_{\nu=m}^{\nu=\mathfrak{M}} \binom{\mathfrak{M}}{\nu} w_1^{\nu}\,(1-w_1)^{\mathfrak{M}-\nu}.$$

Unter w_1 ist die (von der Zeit unabhängige) Treffwahrscheinlichkeit verstanden.

definieren wir

$$\int_x^\infty e^{-Z^2}\,\mathrm{d}Z = G(x),$$

so folgt

$$W = \frac{1}{\sqrt{\pi}} G\left(\sqrt{N}\,\frac{\frac{n}{N} - w}{\sqrt{2w(1-w)}}\right). \tag{3}$$

Eine graphische Darstellung des Verlaufs von W auf Grund der letzten Formel zeigt die Fig. 1.

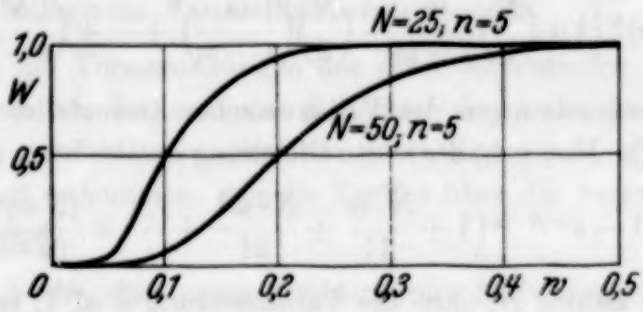


Fig. 1.

$w(t)$ ist eine monoton wachsende Funktion der Zeit. Das Argument von G wechselt zu einem gewissen Zeitpunkt sein Vorzeichen, wenn nämlich die Relation erfüllt ist:

$$w = n/N.$$

Ist n eine große Zahl, so ergibt sich also auf Grund der Definition von G ein steiler Anstieg für W an der Stelle $w = n/N$. Dieses Ergebnis ist nach dem Gesetz der großen Zahlen verständlich.

Um den Einfluß von n auf den Kurvenverlauf zu erkennen, verändern wir den Abszissenmaßstab in der Weise, daß die Sprungstelle von W immer bei $x = 1$ liegt. Wir setzen also

$$x = w \cdot \frac{N}{n},$$

dann folgt für kleine w und $n/N \ll 1$

$$W = \frac{1}{\sqrt{\pi}} G\left(\sqrt{n}\,\frac{1-x}{\sqrt{x}}\right). \tag{3'}$$

Hieraus folgt, daß die Steilheit des Kurvenverlaufs in der Nähe der Sprungstelle wesentlich nur von n abhängt und mit Vergrößerung von n zunimmt.

In der Gleichung (3′) kann an und für sich die analytische Begründung eines Einwandes von Holthusen gegen die Dessauersche Auffassung der Zellschädigung erblickt werden.

Von Dessauer wurde als elementarer Wirkungsbereich ein Eiweißmolekül angesehen: Da wir annehmen müssen, daß der Zelltod erst durch Schädigung einer großen Zahl von Eiweißmolekülen herbeigeführt wird, so liefert Gleichung (3) einen außerordentlich steilen Anstieg der Schädigungswahrscheinlichkeit an der Stelle $w = n/N$, der den experimentellen Ergebnissen widerspricht. Trotzdem glauben wir an der Vorstellung, daß der Zelltod auf eine Eiweißschädigung zurückzuführen ist, aus experimentellen Gründen festhalten zu müssen. Um diese Vorstellung mit der Theorie in Einklang zu bringen, braucht man nur mit Rajewsky anzunehmen, daß bei jedem wirksamen Ereignis (Auslösung eines Elektrons usw.), das in der Zelle eintritt, bereits eine sehr große Anzahl von Eiweißmolekülen geschädigt wird. Der zum Zelltod notwendige Prozentsatz geschädigten Eiweißes wird dann von relativ wenigen „Treffern" herbeigeführt. Zur Berechnung der Schädigungswahrscheinlichkeit ist dann die Schädigungstheorie zuständig.

Diese Untersuchung wurde im Anschluß an die von Glocker[1]) in seiner Arbeit 1932 mitgeteilten Resultate der Berechnungen von Bethe und Seyfarth vorgenommen. Da die angekündigte ausführliche Publikation dieser Berechnungen unseres Wissens bis jetzt nicht erfolgt ist, hielten wir es für angebracht, unsere Überlegungen betreffs dieser Frage mitzuteilen.

Frankfurt a. M., Institut f. physik. Grundlagen d. Medizin a. d. Univ.

[1]) G. Glocker, l. c.

Zur Frage der anomalen elektrischen Leitfähigkeit dünner Metalle.

Von **H. Murmann** in Hirschberg/Rsgb.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1934.)

Ein optisches Verfahren wird angegeben, mit dessen Hilfe die Leitfähigkeit von Metallniederschlägen ohne die Anbringung von Kontakten bestimmt werden kann. Die Methode wird auf thermisch hergestellte Silberniederschläge angewandt. Es ergeben sich dieselben Anomalien, die nach elektrischen Methoden gefunden worden sind. Infolgedessen wird die Anschauung von Wait und Steinberg abgelehnt, wonach die kleine Leitfähigkeit von Metallfolien auf die geringe Anzahl von Kontakten zwischen den einzelnen Molekülgruppen zurückgeführt wird.

Fragestellung. Bekanntlich besitzen dünne Metallniederschläge elektrische Leitfähigkeiten, die größenordnungsmäßig von denen der massiven Metalle abweichen. Über die quantitative Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Dicke liegen sehr verschiedene Ergebnisse vor. Ebenso verschiedenartig sind die Vorstellungen, die zur Erklärung des experimentellen Befundes gebildet worden sind. Die Vielfältigkeit ist zu verstehen aus der großen Verschiedenheit der untersuchten Objekte. Die Anordnung der Aufbauelemente einer Metallschicht ist eine Funktion sehr zahlreicher verschiedener Faktoren. Es kommt hinzu, daß mit der Dicke einer Schicht auch ihre Homogenität abnimmt[1]) und die Leitfähigkeit dementsprechend weniger gut definiert ist. Der „wirkliche Grundwert" der Leitfähigkeit einer Metallschicht bestimmter Dicke, den z. B. Braunsfurth[2]) zu bestimmen sucht, dürfte eine Fiktion sein. Was die Ursache der Anomalie betrifft, so treffen vermutlich mehrere Erklärungen die Wahrheit.

Die Annahme, daß das Metall aus mehreren parallelen Schichten mit verschiedener Leitfähigkeit zusammengesetzt ist, trifft für chemisch hergestellte Niederschläge zweifellos zu[3]). Andererseits ist die Vorstellung, das Metall besitze in geringer Dicke eine andere Struktur als im massiven Stück[4]), ebenfalls experimentell erwiesen. Am Antimon erkennt man diesen Unterschied bequem mit dem bloßen Auge[5]), an anderen Stoffen hat ihn Kirchner[6]) mit Hilfe von Elektroneninterferenz-Aufnahmen nachgewiesen. Mit diesen Untersuchungen

---

[1]) W. Reinders u. L. Hamburger, Ann. d. Phys. (5) **10**, 649, 1931. — [2]) Günther Braunsfurth, ebenda **9**, 385, 1931. — [3]) G. Vincent, Ann. chim. phys. **19**, 431, 1900; Alfred Riede, Ann. d. Phys. **45**, 881, 1914; ZS. f. Phys. **28**, 177, 1924; E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930. — [4]) A. Oberbeck, Wied. Ann. **47**, 353, 1892; H. Lüdtke, ebenda **50**, 678, 1893; Curt Grimm, Ann. d. Phys. **5**, 448, 1901. — [5]) Hans Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 755, 1929; R. Bowling Barnes u. M. Czerny, Phys. Rev. **38**, 338, 1931. — [6]) F. Kirchner, ZS. f. Phys. **76**, 576, 1932.

ist auch der Widerspruch gelöst, den Bartlett[1]) feststellt: „Kahler[2]) from X-ray analysis concludes, that sputtered films are crystalline, identical with bulk metal, while evaporated films are amorphous. Steinberg[3]) does not agree with this, finding evaporated films identical in structure with bulk metal."

Während diese Erklärungen besondere Zustände abweichender Leitfähigkeit heranziehen, die sich gerade in dünnen Folien bemerkbar machen, glaubt Wait[4]) die anomalen Effekte dadurch erklären zu können: „that the film consists of granules, each having the properties of the bulk metal, and that conduction occurs only along strings of granules in contact". Der gleichen Auffassung ist Steinberg[5]): „the increase of specific resistance is probably due to the multiplication of the number of contacts between grains". Diese Behauptung, daß die geringe Leitfähigkeit der dünnen Folien lediglich infolge der kleinen Anzahl von Kontaktstellen zwischen den einzelnen Molekülgruppen vorgetäuscht wird, läßt sich mit einem Verfahren prüfen, das die Leitfähigkeit zu messen gestattet, ohne daß Kontakte erforderlich sind. Über diese Prüfung wird im folgenden berichtet.

Verfahren. Wie früher[6]) theoretisch begründet und experimentell bestätigt wurde, hängt die Durchlässigkeit D einer absorbierenden Platte (die dünn ist im Verhältnis zur Länge der benutzten Welle) für lange Wärmewellen nur von der Dicke d und der Leitfähigkeit σ der betreffenden Substanz ab:

$$D = \left(1 + \frac{2\pi}{c} d\sigma\right)^{-2} \tag{1}$$

(c bedeutet die kritische Geschwindigkeit). Die Formel gilt genau für Wellen, die länger sind als etwa 28 μ. Da die Durchlässigkeit von der Wellenlänge unabhängig ist, kann also die Leitfähigkeit eines Stoffes, der in Form einer dünnen Platte gegeben ist, aus der Durchlässigkeit für eine beliebige genügend lange Welle bestimmt werden:

$$\sigma = \frac{c}{2\pi d} (D^{-1/2} - 1). \tag{2}$$

Herstellung und Dickenbestimmung. Die Messungen wurden an Silberniederschlägen, die durch Sublimation im Vakuum hergestellt wurden, durchgeführt. Um die Durchlässigkeit verschieden dicker Schichten, die unter gleichen Bedingungen entstanden sind, untersuchen zu können, wurden Silberkeile hergestellt. Als Unterlagematerial wurden Celluloid-

[1]) Russell Sturgiss Bartlett, Phil. Mag. (7) **5**, 848, 1928. — [2]) H. Kahler, Phys. Rev. **18**, 210, 1921. — [3]) J. C. Steinberg, ebenda **21**, 22, 1923. — [4]) G. R. Wait, Phys. Rev. **19**, 615, 1922. — [5]) J. C. Steinberg, Phys. Rev. **21**, 22, 1923. — [6]) Hans Murmann, l. c.

membranen gewählt, weil derartige Membranen für lange Wärmewellen völlig durchlässig sind. Unter den gewählten Herstellungsbedingungen ist die Dicke d der kondensierten Metallschicht im Abstand r vom Fußpunkt des Lotes A, das von der Metalldampfquelle auf die Kondensationsebene gefällt wird:

$$d = d_0\left(1 + \frac{r^2}{A^2}\right)^{-3/2}\text{*}). \quad (3)$$

Fig. 2.

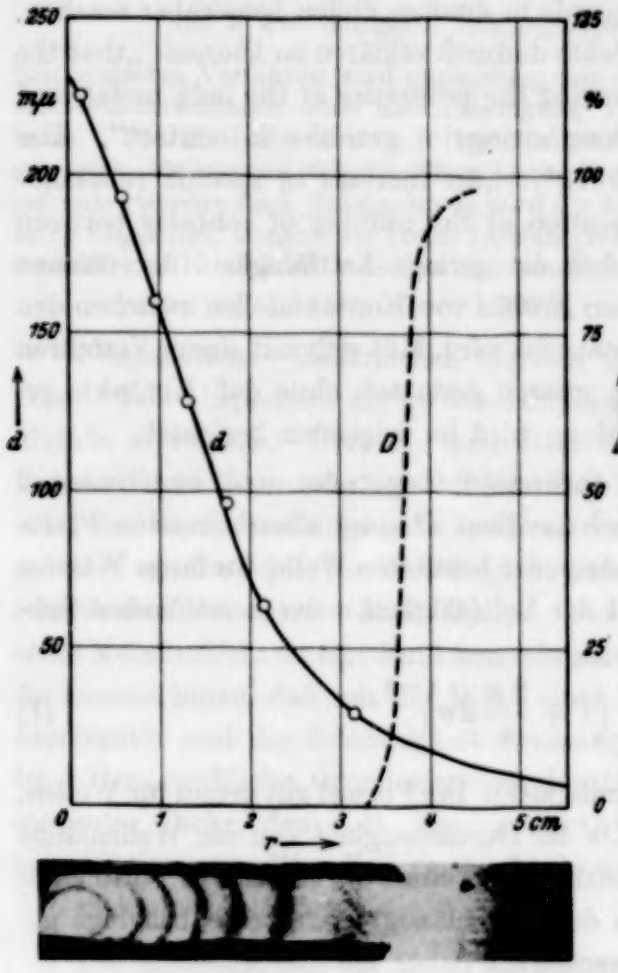


Fig. 1.

Fig. 1 zeigt einen Jodsilberkeil, der durch Jodieren einer Silberschicht entstand. Er wurde mit der Hg-Linie $\lambda = 404{,}7$ mμ unter einem Einfallswinkel von 45° aufgenommen. Die breiten Interferenzstreifen rühren von der Ag J-Schicht her, die kleine Musterung von der Celluloidunterlage. Fig. 2 stellt die Dickenverteilung des Keiles dar. Die Kreise wurden aus den Interferenzstreifen der Ag J-Schicht im Na-Licht gewonnen. Die durchgezogene Kurve stellt die Dickenverteilung nach Formel (3) dar.

Messung der Durchlässigkeit. Um eine Fälschung der Resultate infolge von Interferenzen in der Celluloidmembran, deren Dicke größenordnungsmäßig 10 bis 20 μ betrug, zu vermeiden, wurde die Durchlässigkeit für ein kontinuierliches langwelliges Spektrum bestimmt, eine Möglichkeit, die sich dadurch erschließt, daß die Durchlässigkeit unabhängig von der Wellenlänge ist.

---

*) Bezüglich Einzelheiten sei auf die Arbeit: H. Murmann, ZS. f. Phys. **80**, 161, 1933 verwiesen. Die dort angegebene Formel (1) S. 164 ist falsch und durch die hier mitgeteilte Formel (3) zu ersetzen.

Die langwellige Strahlung wurde allein durch Filter aus dem Spektrum des Auerstrumpfes isoliert. Im Strahlengang befand sich ein dickes Rußfilter und eine 3 mm starke Paraffinschicht, die gleichzeitig zum Verschluß der Thermosäule diente, mit der die Messung ausgeführt wurde. Diese Filterkombination setzte den Anteil der von einer 1 cm starken Steinsalzplatte durchgelassenen Strahlung des Auerbrenners auf 26% der gesamten gefilterten Strahlung herab. Da die längste von NaCl durchgelassene Welle etwa 22 μ lang ist, bedeutet diese Aussage, daß das Spektralgebiet, für das die Formel nicht mehr genau gültig ist, 26% der gesamten Intensität ausmacht. Wird die NaCl-Scheibe zur Unterbrechung der Strahlung verwandt und der daran reflektierte Anteil berücksichtigt, so läßt sich die Durchlässigkeit für langwellige Strahlung genau bestimmen.

Die optische Anordnung, die zwei Hohlspiegel und Zwischenabbildung benutzte, gestattete es, von dem Auerstrumpf ein stark verkleinertes spaltförmiges Bild auf ein Diaphragma zu entwerfen, hinter dem sich die Silberschicht und die Thermosäule befanden. Da sich die Durchlässigkeit des Silberkeiles in einem kleinen Intervall von wenigen Millimetern außerordentlich stark änderte (siehe die gestrichelte Kurve in Fig. 2), mußte das Diaphragma so klein wie möglich gewählt werden. Als erreichbares Minimum, das aus Intensitätsgründen nicht unterschritten werden kann, wurde dem Spalt eine Breite von 0,5 mm und eine Höhe von 2 mm gegeben. Zur Durchlässigkeitsmessung wurden die Silberkeile mit einer Schlittenführung um jeweils eine Spaltbreite hinter dem Diaphragma vorbeigeschoben.

Ergebnis. Untersucht wurden zwei Silberkeile, von denen der eine bei einem Druck von 10^{-3} mm Hg, der andere bei etwa 10^{-6} mm Hg hergestellt wurde. In Fig. 3 sind die aus der Durchlässigkeit nach Formel (2) berechneten Leitfähigkeiten als Funktion der Dicke aufgezeichnet, die Kreise sind zum Vergleich den Messungen von Pogány[1]) entnommen, der die Leitfähigkeit kathodisch hergestellter Silberschichten nach einer elektrischen Methode untersuchte. Aus den Messungen geht deutlich hervor, daß mit abnehmender Dicke die Leitfähigkeit sinkt. Da die Methode die Leitfähigkeit der einzelnen Molekülgruppen mißt, ohne Rücksicht darauf, ob die Gruppen miteinander Kontakt haben, ist die geringe Leitfähigkeit beider Keile keinesfalls auf die geringe Zahl der Kontaktstellen zwischen den Gruppen zurückzuführen. Die Auffassung von Wait und Steinberg ist demzufolge nicht aufrechtzuerhalten.

---

[1]) Béla Pogány, Ann. d. Phys. **49**, 531, 1916.

Um zu prüfen, in welchem Maße sich diese Messung hätte elektrisch durchführen lassen, wurde folgender Versuch angestellt. Am dicken Ende des Silberkeils wurde mit Hilfe einer Klemme ein elektrischer Anschluß geschaffen und der Keil derart in eine Cu_2SO_4-Lösung getaucht, daß sich ein schmaler Streifen entlang einer Langseite galvanisch verkupfern ließ. Der gleiche Versuch wurde auf der anderen Langseite durchgeführt. In der Fig. 1 ist die Verkupferung als dunkler Streifen oben und unten zu sehen. Wie aus der Abbildung hervorgeht, reicht der Kupferbelag vom dicken Ende ausgehend nur bis zu einer gewissen Stelle, wo (siehe Fig. 2) das Silber 22 bzw. 21 mμ dick ist. Bis zu dieser Dicke herab hätte man also — bei diesem Keil — die Leitfähigkeit auch elektrisch messen können. An dünneren Stellen hätten die Unterbrechungen die Leitfähigkeit Null vorgetäuscht bzw. die Messung vereitelt. (Wait fand an chemischen Silberniederschlägen einen unendlichen Widerstand, wenn die Schichten dünner als 20 mμ waren.) Nach der optischen Methode war es indes möglich, auch in diesem Dickenintervall Messungen auszuführen. Selbstverständlich ist die auf diese Weise bestimmte Leitfähigkeit nicht ohne weiteres als Materialeigenschaft des Silbers in dieser Dicke zu werten, denn die der Berechnung zugrunde liegenden Voraussetzungen: Homogenität und normale Dichte der Metallfolie, sind in diesem Dickenintervall nur beschränkt berechtigt. Es ist nur nachgewiesen, daß die Erklärung von Wait und Steinberg nicht ausreicht.

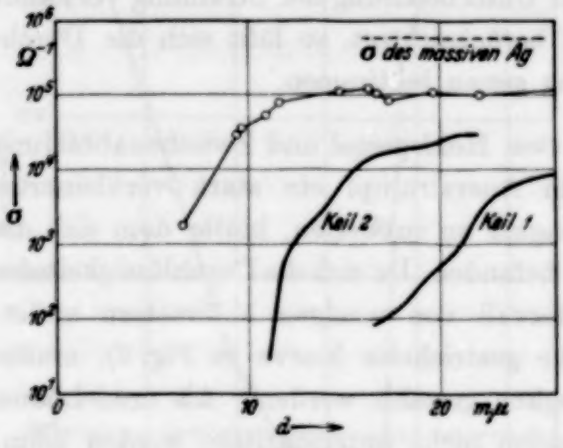


Fig. 3.

Diese Arbeit wurde ausgeführt im Winter 1931/32 im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Breslau, dessen Direktor, Herrn Prof. Dr. E. Waetzmann, ich für die Bereitstellung der erforderlichen Apparate meinen ergebenen Dank ausspreche.

Hirschberg/Rsgb., November 1933.

Über die kleinsten Anregungsspannungen des Stickstoffmoleküls.

Von **H. Maier-Leibnitz** und **H. Sponer** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1934.)

Durch Elektronenstoßmessung bei kleinen Geschwindigkeiten ergibt sich im Stickstoff ein kleinstes kritisches Potential bei 6,7 e-Volt. Ferner sind häufige Verluste 7,2, auch 8,0 e-Volt. Die Ergebnisse sowie die früherer Elektronenstoßarbeiten werden diskutiert. Sie sind gut vereinbar mit der kürzlich von Herzberg und Sponer angegebenen Lage der Tripletterme.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben Herzberg und Sponer[1]) die relative Lage des Triplettsystems zum Singulettsystem des Stickstoffs aus spektroskopischen Daten neu bestimmt. Es ergibt sich für den Abstand des tiefsten Tripletterms vom Grundzustand der Wert 6,14 e-Volt. Der früher angenommene Wert von 8 e-Volt beruhte in erster Linie auf einer mit optischer Beobachtung kombinierten Elektronenstoßuntersuchung von Sponer[2]). Andere ähnliche Untersuchungen hatten noch höhere Potentiale ergeben[3]). Die bis dahin mit elektrischer Beobachtung durchgeführten Elektronenstoßmessungen[4]) ergaben als niedrigste Anregungsspannungen rund 7,5 oder 8,3 e-Volt. Nur Smyth[5]) und Levesley[6]) berichten über einen noch tieferen Wert bei 6,3 e-Volt. Später haben Rudberg[7]) und Brindley[8]) das Problem erneut aufgenommen; sie verwandten nur große Elektronengeschwindigkeiten und fanden keine Anregungsstufen unterhalb von etwa 9 e-Volt. Da optisch sich jetzt für den tiefsten Tripletterm der oben erwähnte Wert von 6,14 e-Volt ergeben hat, schien eine neue Elektronenstoßuntersuchung zur Klärung des Verhältnisses derartiger Untersuchungen zu den optischen wünschenswert.

Zu erwarten sind, da es sich um Interkombinationen handelt, relativ kleine Anregungswahrscheinlichkeiten und schmale Anregungsfunktionen in der Nähe der kritischen Potentiale. Besonders geeignet erschien für diesen Fall eine Anordnung, die im hiesigen Institut schon mehrmals verwendet wurde[9]). Ein Elektronenstrom bekannter Anfangsgeschwindig-

---

[1]) G. Herzberg u. H. Sponer, ZS. f. phys. Chem. (B) im Druck. — [2]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925. — [3]) D. C. Duncan, Astrophys. Journ. **62**, 145, 1925; H. O. Kneser, Ann. d. Phys. **34**, 622, 1925. — [4]) Literatur bei [6]) angegeben. — [5]) H. D. Smyth, Phys. Rev. **14**, 409, 1919. — [6]) A. S. Levesley, Trans. Far. Soc. **23**, 552, 1927. — [7]) E. Rudberg, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 628, 1930. — [8]) G. W. Brindley, Proc. Leeds Philos. Liter. Soc. **2**, 420, 1933. — [9]) W. Harries, ZS. f. Phys. **42**, 26, 1927; H. Ramien, ebenda **70**, 353, 1931; R. Seiler, ebenda **83**, 789, 1933.

keit tritt axial in einen zylindrischen Stoßraum ein, diffundiert durch diesen unter zahlreichen Stößen mit dem zu untersuchenden Gase und wird an der Außenwand des Zylinders aufgefangen. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen wird durch Gegenfeldmessung bestimmt. Aus dem Auftreten langsamer Elektronen erkennt man das Vorhandensein, die Größe und bei bekannter Stoßzahl die Anregungswahrscheinlichkeit unelastischer Stöße. Näheres siehe z. B. bei Seiler, l. c.

Werden die Stoßzahlen hoch genug gewählt (etwa 100 Stöße für jedes Elektron), so lassen sich mit der genannten Apparatur noch Anregungswahrscheinlichkeiten von 10^{-3} gut nachweisen. Doch muß man bei so hohen Stoßzahlen im allgemeinen darauf verzichten, über den Verlauf der Anregungsfunktion quantitative Angaben zu machen. Denn bei großer Stoßzahl ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron an den Seitenwänden und am Netz des Stoßraumes verlorengeht, sehr viel größer als bei wenigen Stößen. Da aber die Stoßzahl von der freien Weglänge quadratisch abhängt, so wird die Ausbeutemessung falsche Werte ergeben, wenn die langsamen Elektronen, die unelastisch gestoßen haben, eine andere freie Weglänge haben als die schnellen. Ist der Wirkungsquerschnitt der langsamen Elektronen kleiner als der der schnellen, so wird eine zu große Ausbeute gemessen, und umgekehrt[1]).

Speziell beim Stickstoff werden sich unterhalb 1,5 e-Volt hohe Ausbeuten ergeben. Dann aber steigt die Wirkungsquerschnittkurve plötzlich an und erreicht ein hohes Maximum, um nachher wieder auf mittlere Werte abzufallen[2]). Das bedeutet, wie aus den noch laufenden Untersuchungen der Edelgase geschlossen werden kann, bei den verwendeten hohen Stoßzahlen der schnellen Elektronen eine sehr starke Benachteiligung der Elektronen in diesem Geschwindigkeitsbereich. Nachher, oberhalb etwa 3 e-Volt, sind wieder normale Ausbeuten zu erwarten. Bei den verwendeten Stoßzahlen (etwa 100) bedeutet der durch direkte Übertragung von Schwingungsquanten entstehende Energieverlust der Elektronen keine wesentliche Störung. Da die Anregungswahrscheinlichkeit dieser Übertragung etwa 1% ist[3]), äußert sie sich nur in einer schwachen Verbreiterung der Anfangsverteilung der Elektronen.

---

[1]) Zur Zeit ist mit derselben Apparatur eine Untersuchung von Anregungsfunktionen an Edelgasen im Gange. Die dabei gewonnenen Erfahrungen sind hier zum Teil mit verwendet. — [2]) Siehe den zusammenfassenden Bericht von C. Ramsauer und R. Kollath im Handb. d. Phys. XXII/2, S. 266. — [3]) W. Harries, l. c.

Der verwendete Stickstoff wurde durch Erhitzen von Natriumazid hergestellt. Die Apparatur war sorgfältig ausgeheizt und wies, soweit festgestellt wurde, keine störenden Verunreinigungen auf. Es wurden Meßreihen von Gegenspannungskurven bei einer Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen zwischen 5,5 und 13,5 e-Volt ausgeführt, da es sich vor allem um den Nachweis der ersten Anregungsstufe handelte. Fig. 1 zeigt einen Teil der Ergebnisse bei kleineren Geschwindigkeiten. Die oberste Kurve (5,4 e-Volt) hat einen Verlauf, der rein elastischen Stößen der Elektronen entspricht. Mit wachsender Elektronengeschwindigkeit nimmt die Ausbeute an langsamen Elektronen rasch zu. Gleichzeitig wächst ihre mittlere Geschwindigkeit. Wegen der durch die Schwingungsstruktur verursachten Mannigfaltigkeit der Terme ist bei Molekülen keine so einfache Analyse der unelastischen Stöße zu erhalten wie bei Atomen. Man hat sich auf die Angabe der kleinsten auftretenden Energieverluste und eventuell auftretender einigermaßen deutlicher Knicke im

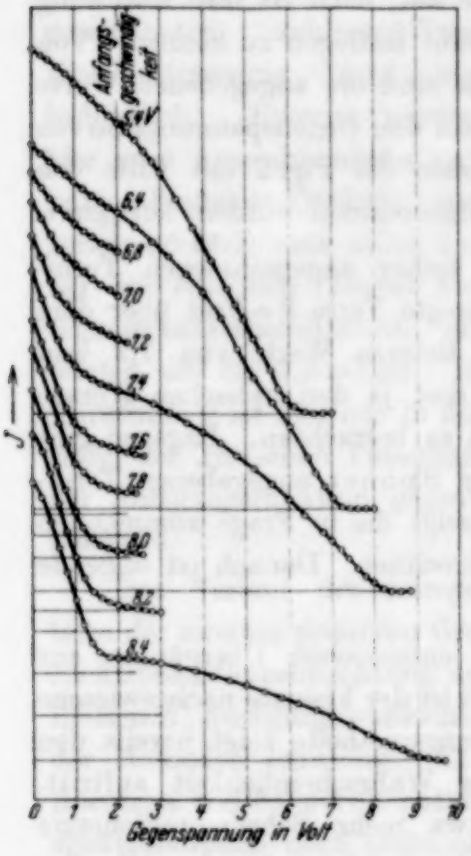


Fig. 1.
Gegenspannungskurven in Stickstoff.
Druck 0,12 mm Hg.

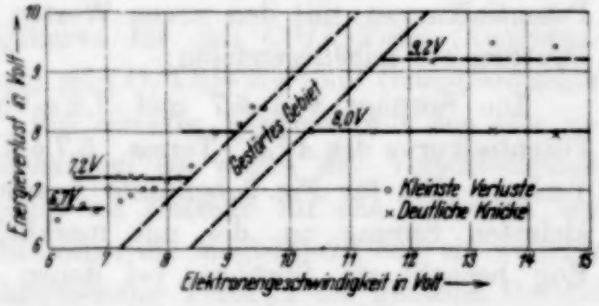


Fig. 2.
Energieverluste in Stickstoff.

weiteren Verlauf zu beschränken. In Fig. 2 ist das ausgeführt. Das eingezeichnete „gestörte Gebiet" ist, wie oben besprochen, durch Benachteiligung der Elektronen zwischen 1,5 und 3 e-Volt wegen ihrer kleinen freien Weglänge entstanden. Es treten folgende Energieverluste auf:

6,7 e-Volt: Undeutlich, sehr verwaschen, schwach, verschwindet rasch und geht in den nächsten über.

7,2 e-Volt: Recht deutlich, erhebliche Anregungswahrscheinlichkeit, sichtbar bis zum gestörten Geschwindigkeitsbereich. Nachher höchstens noch andeutungsweise.

8,0 e-Volt: Deutlich und stark. Nach höheren Geschwindigkeiten abnehmend, bei 14,5 e-Volt schon schwach.

9,2 e-Volt: Schwacher Einsatz nach dem gestörten Gebiet, nach größeren Geschwindigkeiten stärker werdend. Verwaschene, schwer festlegbare Lage des Voltwertes, aber offenbar erhebliche Ausbeute.

Außerdem treten noch höhere Verluste auf, doch ist ihre Auflösung in der Apparatur zu schlecht, um sie getrennt festlegen zu können. Von Kontaktpotentialen im Beschleunigungsfelde sind die angegebenen Werte frei, da sie durch direkte Differenzbildung aus den Gegenspannungskurven abgeleitet sind. Dagegen sind die Abszissen der Fig. 2 mit Hilfe von Gegenspannungskurven, die im Vakuum aufgenommen wurden, korrigiert.

Diskussion der Ergebnisse: In dem bisher angenommenen Termschema des Stickstoffs lag der tiefste angeregte Term 8 e-Volt über dem Grundzustand. Die hier aufgefundenen tieferen Werte von 7,2 und 6,7 e-Volt sind damit unverträglich. Sie sind ja den optischen Werten (0, 0-Banden) gegenüber als obere Grenzen zu betrachten. Dagegen gibt ein Vergleich mit dem von Herzberg und Sponer angegebenen Termschema eine Deutungsmöglichkeit. Fig. 3 zeigt die in Frage kommenden Potentialkurven, mit den neuen Werten gerechnet. Danach ist folgende Deutung am naheliegendsten:

Die Sprünge von 6,7 und 7,2 e-Volt entsprechen Übergängen zur Potentialkurve des $A\,^3\Sigma_u^+$-Terms. 6,7 e-Volt ist der kleinste nachgewiesene Verlust. Die für Fig. 2 benutzte Auswertungsmethode zeigt jeweils den kleinsten Sprung an, der mit merklicher Wahrscheinlichkeit auftritt. Eng benachbarte Sprünge, bei denen etwa mehr Schwingungsenergie übertragen wird, werden nur dann besonders registriert, wenn die Anregungswahrscheinlichkeit verhältnismäßig jäh ansteigt. Auf diese Weise ist zu verstehen, daß für den gleichen Elektronenübergang ein Verlust von 7,2 e-Volt gemessen wurde. Höhere Verluste als 7,2 e-Volt treten entsprechend auf, werden nur bei der verwendeten Auswertungsmethode nicht erfaßt. Die kleinen Verluste verschwinden bei höheren Geschwindigkeiten. Dieses Verschwinden kann durch die Form der Anregungsfunktion erklärt werden. Man wird an einen sehr jähen Anstieg unmittelbar hinter der kritischen Spannung und anschließend an einen allmählichen Abfall denken.

Der Sprung von 8,0 e-Volt fällt zusammen mit dem Übergang $X\,^1\Sigma_g^+ \rightarrow B\,^3\Pi_g$, und 9,2 e-Volt mit dem Übergang $X\,^1\Sigma_g^+ \rightarrow a\,^1\Pi_u$, dessen Lage optisch festliegt.

Die Deutung von 7,2 e-Volt als Interkombinationssprung ist sehr plausibel wegen der schmalen Anregungsfunktion, die sich experimentell im raschen Verschwinden dieses Sprunges äußert. Dagegen erscheint die analoge Deutung von 8,0 e-Volt trotz der ausgezeichneten zahlenmäßigen Übereinstimmung nicht unbedenklich. Erstens werden hier zwei Auswahlverbote verletzt (Singulett-Triplett und gerade-gerade); man sollte daher eine erheblich kleinere Anregungswahrscheinlichkeit erwarten als für 7,2 e-Volt. In Wirklichkeit ist dies nur in der Nähe des kritischen Potentials der Fall. Zweitens ist die größere Breite der Anregungsfunktion gegenüber dem Übergang $X\,^1\Sigma_g^+ \rightarrow A\,^3\Sigma_u^+$ überraschend.

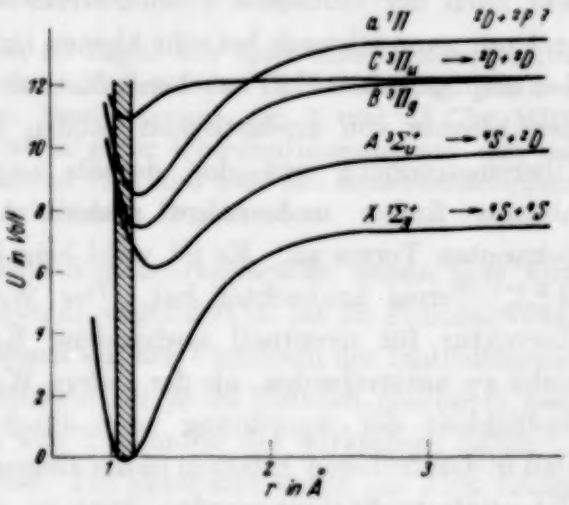


Fig. 3. Potentialkurven von Stickstoff.

Den Verlauf der Anregungskurve für den $C\,^3\Pi_u$-Term (Ausgangsterm der zweiten positiven Gruppe) gibt O. Thieme[1]) auf Grund optischer Elektronenstoßbeobachtung an. Ein direkter Vergleich mit den hier gemessenen Anregungswahrscheinlichkeiten ist wegen der Verschiedenheit der Methoden schwierig. Es bleibt als Ausrede für das Verhalten des Sprunges von 8,0 e-Volt natürlich immer die Möglichkeit, daß ein weiterer spektroskopisch noch nicht nachgewiesener Term in der gleichen Gegend liegt und die Resultate beeinflußt.

Der Verlust von 9,2 e-Volt entspricht zweifellos der Anregung des $a\,^1\Pi_u$-Terms. Der Verlauf der Anregungsfunktion stimmt im Bereich der Messungen mit dem für eine Kombination zu erwartenden überein. In der gleichen Gegend fand Rudberg einen Energieverlust und hat ihn in derselben Weise gedeutet. Hingegen liegt der offenbar ebenso zu deutende Elektronensprung in der Arbeit von Brindley bei 8,6 e-Volt. Anregungen von Triplettniveaus sind in beiden Untersuchungen nicht

[1]) O. Thieme, ZS. f. Phys. **78**, 412, 1933.

gefunden worden. Daß in diesen die hier gefundenen Energieverluste von 7,2 und 8,0 e-Volt nicht auftreten, ist durch die hohen Elektronengeschwindigkeiten zu erklären, die dort verwendet wurden[1]).

Bei den früheren Untersuchungen hatten nur Smyth und Levesley ein Anregungspotential von 6,3 e-Volt gefunden. Die Messung von Smyth war nach der einfachen Franck-Hertz-Methode ausgeführt. Der Sprung trat nur ganz schwach bei sehr kleinen Drucken auf. Levesley hatte nach der empfindlichen Hertzschen[2]) Methode gemessen und fand sehr deutlich den Einsatz von unelastischen Stößen bei 6,3 e-Volt. Er konnte keine Übereinstimmung mit der damals angenommenen Lage der Triplettniveaus finden und nahm deshalb Anregung eines optisch noch unbekannten Terms an. Es ist wohl kein Zweifel, daß er die Anregung des $A\,^3\Sigma_u^+$-Terms beobachtet hat. Der Wert von 6,3 e-Volt enthält keine Korrektur für eventuell vorhandene Kontaktpotentiale. Es ist daher nicht zu unterscheiden, ob der tiefere Wert von ihm durch größere Empfindlichkeit der Anordnung oder durch Kontaktpotentiale bedingt ist. Daß in den früheren Arbeiten in der Gegend von 7,5 e-Volt kleinste kritische Potentiale beobachtet wurden, kann an unbekannten Kontaktpotentialen, an Beeinflussung der Stoßbedingungen durch Druck und Raumladungen und schließlich an geringer Empfindlichkeit für Übergänge kleiner Anregungswahrscheinlichkeit gelegen haben.

Eine Erklärung für das früher von Sponer optisch beobachtete Auftreten der 0, 0-Bande der zweiten positiven Gruppe bei 13 e-Volt ist in der Arbeit von Herzberg und Sponer bereits angedeutet worden. Die Anregung ist anscheinend (mindestens teilweise) über höher gelegene Terme erfolgt. Bei der heute bekannten geringen Höhe und Schmalheit der Anregungsfunktion hätte bei tieferen Voltwerten vermutlich mit viel längeren Belichtungszeiten gearbeitet werden müssen.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, April 1934.

---

[1]) Der von Rudberg beobachtete Energieverlust von 6,8 e-Volt wurde von ihm, da er auch im Vakuum auftrat, im wesentlichen Störungen zugeschrieben. — [2]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **18**, 307, 1923.

Über die sonnenzeitliche Periode der ungefilterten Ultrastrahlung.

Von **J. Barnóthy** und **M. Forró** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. April 1934.)

Eine fortlaufende Registrierung von 22 Tagen mit einer Koinzidenzapparatur ergab eine sonnenzeitliche Periode der Intensität der Ultrastrahlung: mit zwei die Fehlergrenzen überschreitenden Hauptmaxima um 7 und 13 Uhr MEZ. Der Verlauf der Intensitätskurve ist in guter Übereinstimmung mit den von Hess und Steinmaurer in den Jahren 1931 und 1932 mit Ionisationskammer am Hafelekar erhaltenen Ergebnissen.

Mit einer Zweifach-Koinzidenz-Registrierapparatur wurde eine fortlaufende Registrierung von 22 Tagen durchgeführt (5. bis 28. Februar 1934). Die Apparatur war in einem Holzhaus auf der Plattform des Institutturmes aufgestellt. Die Registrierung erfolgte tür je 20 Minuten gesondert nach Sternzeit. Die Winkel zwischen den Tangenten der wirksamen Zählrohrquerschnitte betrugen 10×40 Grad. Die Zählrohre waren mit ihrer Längsachse in Nord—Südrichtung senkrecht übereinander angeordnet. Das Auflösungsvermögen der Koinzidenzapparatur betrug $2 \cdot 10^{-5}$ sec. Die Stoßgröße des Zählrohrfadens wurde durch automatische Regelung der Zählspannung gegen Spannungs- und Temperaturschwankungen auf $\pm$ 0,4 Volt konstant gehalten.

Es wurden während 528 Stunden 10100 Koinzidenzen registriert. Die Koinzidenzzahlen für je 20 Minuten (gleich 5^0) — mit Rücksicht auf die Richtungsempfindlichkeit korrigiert — zeigten an mehreren Stellen größere Abweichungen als der zweifache Wert des mittleren Fehlers. Zwei unabhängige Meßreihen von je 11 Tagen zeigen aber keinen genügend übereinstimmenden Gang (Korrelation $r = +0{,}09$), so daß kein Schluß auf die Existenz einer sternzeitlichen Periode gezogen werden kann.

Dieselben Daten, nach MEZ. geordnet und nach Ausgleichung der die Übersicht störenden kurzperiodigen Schwankungen durch 18mal wiederholte Mittelung zwischen den nebeneinander liegenden Werten, zeigt die Kurve 1. Die von Hess und Steinmaurer[1]) mit der Ionisationskammer auf dem Hafelekar in der Zeit Dezember—Januar 1931/32 erhaltene Kurve ist in Fig. 1 gestrichelt eingezeichnet (mit gleichem Mittelwert, aber zehnfach vergrößerten Ordinaten). Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung im Gang auffallend gut (Korrelation $r = +0{,}67$). Unsere beiden Haupt-

[1]) V. F. Hess u. R. Steinmaurer, Berl. Ber. 1933, S. 521, Nr. 14/15.

maxima gegen 7 und 13 Uhr stimmen übrigens mit den von Hess und Steinmaurer in allen Jahreszeiten gefundenen und die Fehlergrenzen überschreitenden zwei Hauptmaxima überein (Korrelation mit der Jahreskurve $r = +0{,}86$). Der Unterschied zwischen der Intensität in den Tages- und Nachtstunden betrug 6%. Es ist besonders bemerkenswert, daß bei uns die Schwankung 30 mal, und der Unterschied zwischen Tag- und Nacntwerten 20mal größer ist als bei Hess und Steinmaurer (0,3%). Ob die Ursache darin zu suchen ist, daß die untere 177 mm Hg dickere Luftschicht (Barometerstand am Hafelekar 580 mm Hg, bei uns 757 mm Hg im Mittel) zur Periodizität entsprechend beiträgt, oder ob die größere Schwankung eine Folge der verschiedenen Meßmethoden ist, kann vorläufig noch nicht beantwortet werden.

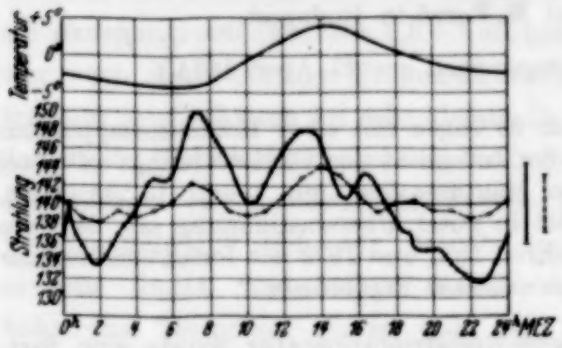


Fig. 1.

Der durchschnittliche Verlauf der Außenlufttemperatur während den 22 Tagen ist oberhalb der Kurven eingezeichnet. Das 7 Uhr-Maximum fällt mit dem Temperaturminimum, das 13 Uhr-Maximum mit dem Temperaturmaximum zusammen; woraus ein einfacher Zusammenhang zwischen Außenlufttemperatur und Strahlungsintensität kaum zu entnehmen ist. Eine etwaige Vortäuschung einer sonnenzeitlichen Periode durch den wechselnden Emanationsgehalt der Luft [1]) ist infolge Unempfindlichkeit der Koinzidenzanordnung gegen radioaktive Strahlung [2]) ausgeschlossen.

Wir danken dem Leiter des Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. Karl Tangl, daß er uns die Ausführung der Arbeit ermöglichte, sowie der Széchenyi-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft für die Gewährung der Mittel.

Budapest, Inst. f. Experimentalphys. d. Universität, den 13. April 1934.

[1]) W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **87**, 800, 1934. — [2]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ebenda **56**, 751, 1929.

Über die Verteilung des ThC″ in Thallosalzlösungen. I.

Von **Johannes Zirkler** in Berlin.

(Eingegangen am 3. Mai 1934.)

Es wird der Verteilungskoeffizient des radioaktiven Thalliumisotops ThC″ zwischen aktivem Thalliumnitrat und nicht-aktivem Thalliumsulfat einerseits, aktivem Thalliumsulfat und nicht-aktivem Thalliumperchlorat andererseits untersucht und ungehemmter Austausch der Metallatome gegen das entsprechende Säureradikal in den wässerigen Lösungen der einwertigen Thalliumverbindungen festgestellt.

Hevesy und Paneth konnten mit der Methode der radioaktiven Indikatoren[1]) an Bleisalzlösungen die elektrolytische Dissoziation nachweisen, indem sie eine Bleinitratlösung mit dem radioaktiven Isotop ThB indizierten, mit nicht aktivem Bleichlorid vermischten und nach Trennen des letzteren durch Auskristallisieren feststellten, daß dasselbe nunmehr radioaktive Eigenschaften hatte.

Dasselbe Problem wird mit Thalliumsalzlösungen bearbeitet.

Gang der Versuche. Das Thalliumisotop ThC″ wurde durch Rückstoß[2]) auf einem negativ aufgeladenen Platinblech aufgefangen; diesem war ein positives Nickelblech gegenübergestellt, auf dem nach dem Lerch-Verfahren[3]) aus der salzsauren Lösung des aktiven Niederschlages von Radiothor das ThC abgeschieden wurde. Die Reinheit des Rückstoßpräparates wurde durch wiederholte Aufnahme der Abfallkurve des ThC″ bis auf einige Prozente gewährleistet.

Als Meßinstrument diente ein γ-Goldblattelektroskop, das im Bohrschen Institut gebaut wurde. Die Ionisationskammer faßte 1 Liter.

Mit einem Element, das in 3,1 Minuten bereits auf die Hälfte seiner Anfangsquantität abgeklungen ist, sind präzise physikalisch-chemische Operationen bei geeignetem Arbeiten durchführbar.

Das Isotop wurde nach Unterbrechen des Rückstoßes mit wenigen Tropfen etwa 20%iger heißer HNO_3 in einer kleinen Quarzschale zur Lösung gebracht, zur Trockne verdampft, eventuell in bestimmten Versuchen wieder mit H_2SO_4 aufgenommen und abermals abgedampft, mit einer nicht aktiven Thalliumsalzlösung aufgenommen, dieselbe in ein

[1]) Siehe Stefan Meyer u. E. Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., S. 363, Anm. 5. — [2]) Siehe O. Hahn u. L. Meitner, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 55, 1909. — [3]) Siehe Stefan Meyer u. E. Schweidler, Radioaktivität, S. 530, Anm. 40.

dünnwandiges Zentrifugenglasröhrchen gebracht, das in streng reproduzierbarer Stellung zum γ-Elektroskop aufgestellt wurde. Die Ablaufgeschwindigkeit wurde mit der Stoppuhr gemessen. Eine zweite Uhr wurde im Endablauf des ersten Meßpunktes in Gang gesetzt, dessen Wert, ausgedrückt in relativen Skalenteilen pro Sekunde, auf den Mischungsmoment mit der nicht radioaktiven Thalliumsalzlösung umgerechnet wurde. Nach dem Vermischen wurde mit dem Glasstab gerührt, im allgemeinen bis zur Fällung des Thallosulfats mit Aceton — $TlNO_3$ und $TlClO_4$ wurden von wasserhaltigem Aceton nicht gefällt — $^1/_2$ Minute gewartet, der entstandene Niederschlag kurz abzentrifugiert, dekantiert, mit acetonhaltigem Wasser gewaschen und abermals zentrifugiert, in Säure auf das Volumen der Ausgangslösung gelöst und wiederum die γ-Aktivität im Zentrifugenröhrchen gemessen. Man kann dann mit Hilfe des Abfallgesetzes die zuletzt gemessene Intensität auf den Mischungsmoment interpolieren — das Alter des Präparates wird auf der Stoppuhr abgelesen —, wobei jedesmal mehrere Meßpunkte gemittelt wurden. Die natürliche Zerstreuung des Elektroskopes und der Umgebung wurde als Korrektur berücksichtigt, ebenso der Abfall während der Beobachtungszeit nach der Formel:

$$\int_0^t i\,dt = \frac{i_0}{\lambda}\left(1 - e^{-\lambda t}\right),$$

wo $\lambda = 3{,}73 \cdot 10^{-3}$ die Zerfallskonstante darstellt.

Die folgende Tabelle bringt die so erhaltenen Zahlen. In jedem einzelnen Falle wurde gewichtsanalytisch die Menge des gefällten Thalliums als TlJ bestimmt, so daß man dann, von der Annahme ausgehend, daß sich das Isotop über die gesamte Masse gleichförmig verteilt, auf die Intensität im Mischungsmoment geradlinig interpolieren kann.

Wie ein Vergleich der unter Annahme völligen Austausches berechneten Werte der letzten Rubrik mit den gemessenen zeigt, ist der Platzwechsel der Atome, sofern sie in Lösung als Ionen vorliegen, nachgewiesen; diesen Austausch beeinflußt weder Glycerinzusatz, also höhere Viskosität des Lösungsmilieus, noch Zusatz eines Elektrolyten mit indifferentem Kation und gleichem Anion.

Die Versuche demonstrieren zugleich die Brauchbarkeit der angewandten Versuchsmethodik, die dann beim Studium der Verteilung des ThC″ zwischen $Tl^{\cdot}$ und $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ zu ganz abweichenden und unerwarteten Ergebnissen geführt hat. Die Arbeiten darüber sind im Gange.

Tabelle 1.

Art des Versuchs	Intensität der indizierten Lösung im Mischungsmoment	Intensität des gefällten Thalliums, interpoliert für Mischungsmoment	Tl-Gehalt	Tl gefällt	Intensität	
					berechnet	gemessen
			in Gramm		für Mischungsmoment	
ThC″ NO_3 + 2 cm³ 0,02 n Tl NO_3 + 2 cm³ 0,2 n Tl_2SO_4	0,579	0,226	Nitrat-Tl: 0,00817, Sulfat-Tl: 0,0817, $\frac{\text{Gesamt-Tl}}{\text{Sulfat-Tl}}$: 1,1	Sulfat-Tl: 0,0357	0,526	0,516
Derselbe Versuch	0,181	0,105	Dasselbe	Sulfat-Tl: 0,0187	0,164	0,176
ThC″ NO_3 + 2 cm³ 0,2 n Tl NO_3 + 4 cm³ 0,2 n Tl_2SO_4	0,430	0,164	Nitrat-Tl: 0,0817, Sulfat-Tl: 0,1634, $\frac{\text{Gesamt-Tl}}{\text{Sulfat-Tl}}$: 1,5	Sulfat-Tl: 0,08896	0,286	0,301
ThC″ NO_3 + 2 cm³ 0,2 n Tl NO_3 + 3 cm³ 0,2 n Tl_2SO_4	0,340	0,105	Nitrat-Tl: 0,0817, Sulfat-Tl: 0,1225, $\frac{\text{Gesamt-Tl}}{\text{Sulfat-Tl}}$: 1,66	Sulfat-Tl: 0,0578	0,204	0,222
Derselbe Versuch	0,597	0,212	Dasselbe	Sulfat-Tl: 0,07057	0,359	0,368
Derselbe Versuch	0,506	0,191	Dasselbe	Sulfat-Tl: 0,07106	0,304	0,329
$(ThC'')_2SO_4$ + 2 cm³ 0,2 n Tl_2SO_4 + 2 cm³ 0,04 n Tl ClO_4	0,147	0,0862	Perchlorat-Tl: 0,01634, Sulfat-Tl: 0,0817, $\frac{\text{Gesamt-Tl}}{\text{Sulfat-Tl}}$: 1,2	Sulfat-Tl: 0,0506	0,122	0,139
Derselbe Versuch	0,141	0,0727	Dasselbe	Sulfat-Tl: 0,0495	0,117	0,120
$(ThC'')_2SO_4$ + 3 cm³ 0,2 n Tl_2SO_4 + 3 cm³ 0,04 n Tl ClO_4	0,114	0,0601	Perchlorat-Tl: 0,0245, Sulfat-Tl: 0,1225, $\frac{\text{Gesamt-Tl}}{\text{Sulfat-Tl}}$: 1,2	Sulfat-Tl: 0,0678	0,0950	0,109

Art des Versuchs	Intensität der indizierten Lösung im Mischungsmoment	Intensität des gefällten Thalliums, interpoliert für Mischungsmoment	Tl-Gehalt	Tl gefällt	Intensität	
					berechnet	gemessen
			in Gramm		für Mischungsmoment	
$(ThC'')_2SO_4$ + 2 cm³ 0,2 n Tl_2SO_4 + 2 cm³ 0,04 n $TlClO_4$ + 1 cm³ Glycerin	0,161	0,0830	Perchlorat-Tl: 0,01634, Sulfat-Tl: 0,0817, $\frac{\text{Gesamt-Tl}}{\text{Sulfat-Tl}}$: 1,2	Sulfat-Tl: 0,0463	0,134	0,146
$(ThC'')_2SO_4$ + 2 cm³ 0,2 n Tl_2SO_4 + 2 cm³ 0,138 n $TlClO_4$	0,197	0,101	Perchlorat-Tl: 0,0564, Sulfat-Tl: 0,0817, $\frac{\text{Gesamt-Tl}}{\text{Sulfat-Tl}}$: 1,65	Sulfat-Tl: 0,0696	0,119	0,118
$(ThC'')_2SO_4$ + 2 cm³ 0,2 n Tl_2SO_4 + 2 cm³ 0,04 n $TlClO_4$ + 1 cm³ 0,142 n $KClO_4$	0,199	0,0732	Perchlorat-Tl: 0,01634, Sulfat-Tl: 0,0817, $\frac{\text{Gesamt-Tl}}{\text{Sulfat-Tl}}$: 1,2	Sulfat-Tl: 0,0369	0,165	0,162

Der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe gebührt mein aufrichtiger Dank für die Gewährung eines Forschungsstipendiums sowie der Mittel zur Beschaffung des Radiothors, Herrn Prof. Bjerrum für Bereitstellen eines Arbeitsplatzes und erheblicher Apparatemittel, der Auergesellschaft-Berlin für die leihweise Überlassung von 10 mg Radiothor.

Zur Theorie der thermomagnetischen und thermoelastischen Erscheinungen.

Von **P. Chramov** und **L. Lwowa** in Moskau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1934.)

Es werden die Abhängigkeiten der EMK von Ni—Cu- und Fe—Cu-Thermoelementen von der Magnetisierung und der Zugspannung untersucht (Thomson-Nernst-Effekt). Es wird gezeigt, daß die Effekte der Änderungen der EMK der ersten Akulovschen Regel folgen.

Schon Weiss und seine Mitarbeiter hatten gezeigt, daß die Anisotropie ferromagnetischer Kristalle für den Verlauf der Magnetisierungskurve und der Hysteresiserscheinungen von wesentlicher Bedeutung ist. Wegen Fehlens einer offenliegenden Gesetzmäßigkeit, die eine mengenmäßige Charakterisierung der Anisotropie erlaubt hätte, hat dieser Gedanke jedoch bis in die letzten Jahre hinein keine merkliche Entwicklung erfahren.

Im Jahre 1928[1]) zeigte Akulov, daß die Längenänderung $\delta l/l$ des Kristalls, gemessen in Richtung $\mathfrak{v}$, beim Magnetisieren bis zur Sättigung in Richtung σ, dem Gesetze folgt

$$\frac{\delta l}{l} = \mathfrak{a}\,\mathfrak{v}\,\mathfrak{v}\,. \tag{1}$$

Hierin stellt $\mathfrak{a}$ den Tensor der Anisotropie dar, und zwar

$$\mathfrak{a} = \begin{vmatrix} a_0 + a_1 s_1^2, & a_2 s_1 s_2, & a_2 s_1 s_3, \\ a_2 s_2 s_1, & a_0 + a_1 s_1^2, & a_2 s_2 s_3, \\ a_2 s_3 s_1, & a_2 s_2 s_3, & a_0 + a_2 s_3^2. \end{vmatrix} \tag{1'}$$

(s_1, s_2, s_3) sind hierin die cos-Werte der Winkel zwischen dem Magnetisierungsvektor und den Achsen [100] [010] [001].

In aufgeschlossener Form schreibt sich die Beziehung (1) folgendermaßen:

$$\frac{\delta l}{l} = a_0 + a_1 (s_1^2 v_1^2 + s_2^2 v_2^2 + s_3^2 v_3^2) + 2 a_2 (s_1 s_2 v_1 v_2 + s_2 s_3 v_2 v_3 + s_3 s_1 v_3 v_1).$$

Hierin sind (v_1, v_2, v_3) die cos-Werte der Winkel zwischen dem Vektor $\mathfrak{v}$ und den Achsen [100] [010] [001].

In letzter Zeit ist gezeigt worden, daß nicht bloß in den Magnetostriktions-, sondern auch in den galvanomagnetischen und thermomagnetischen Erscheinungen der Anisotropie der Kristalle eine entscheidende Rolle zuzumessen ist[2]).

---

[1]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928. — [2]) N. Akulow, ebenda **87**, 768, 1934.

Hierbei besteht sowohl für die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit unter Einwirkung der Magnetisierung als auch für die Änderung der EMK der Thermoelemente die Beziehung (1) zu Recht.

Der Vektor $\mathfrak{v}$ zeigt in diesem Falle die Richtung des Gradienten des elektrischen oder des Wärmepotentials an.

Unter Benutzung des Anisotropiegesetzes (1) und der Funktion der Verteilung der Gebiete spontaner Magnetisierung im Kristall[1]), stellte Akulov[2]) theoretisch fest, daß die Änderung der EMK des Thermoelementes:

1. proportional ist dem Quadrat der Magnetisierung (für schwache Magnetisierungsgrade)

$$\alpha = C_1 J^2; \tag{2}$$

2. proportional ist der ersten Potenz der elastischen Kraft, welche auf das Thermoelement einwirkt

$$\alpha = C_2 F; \tag{3}$$

3. weiterhin, daß das Verhältnis des zweiten Proportionalitätskoeffizienten zum ersten gleich ist dem Produkt aus der magnetischen Anfangs-Suszeptibilität χ_0 und der Magnetostriktion des Kristalls (beim Magnetisieren bis zur Sättigung längs der Achse leichterer Magnetisierung).

Diese Regel

$$\frac{C_2}{C_1} = \chi_0 \lambda_\infty, \tag{4}$$

(erste Akulovsche Regel der „geraden Effekte") muß sowohl für Einkristalle als auch für gewöhnliche polykristalline (geglühte) Metalle zu Recht bestehen.

Der Zweck vorliegender Arbeit liegt in der Nachprüfung dieser Beziehungen, welche die thermomagnetischen und thermoelastischen Effekte miteinander verbinden. Hierdurch ergibt sich entweder eine Bestätigung oder eine Widerlegung der Grundsätze dieser Theorie. Wir benutzten eine Einrichtung, deren Schema in Fig. 1 wiedergegeben ist. Zwei Thermoelemente Fe—Cu wurden gegeneinander geschaltet. Bei gleicher Temperatur in den Gefäßen A und C verharrte der Galvanometerzeiger G infolgedessen auf Null (unter der Voraussetzung, daß beide Einzeldrähte

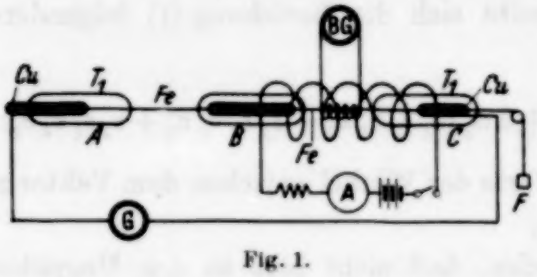


Fig. 1.

[1]) N. Akulov und E. Kondorsky, ZS. f. Phys. **85**, 661, 1933. — [2]) N. Akulov, l. c. § 1 (2).

vollkommen identisch sind). Beim Magnetisieren oder beim Anlegen einer Zugspannung änderte sich die EMK eines der Thermoelemente, wobei die Größe dieser Änderung durch den Ausschlag des Galvanometers G angezeigt wurde. Gleichzeitig konnte durch Beobachtung des ballistischen Galvanometers BG die Magnetisierungsintensität sowie auch $\chi_0 = (J/H)_{H \to 0}$ festgestellt werden[1]).

In den nachstehenden Fig. 2 bis 4 ist die Abhängigkeit α vom Quadrat der relativen Magnetisierungsintensität J/J_∞^2 und von der ersten Potenz der Spannung F aufgetragen

$$(\text{Fe}: J_\infty = 1720, \qquad \text{Ni}: J_\infty = 500.)$$

Diese Kurven zeigen, daß innerhalb der Versuchsfehlergrenzen in beiden Fällen, entsprechend der Theorie für „weiche" Ferromagnetika,

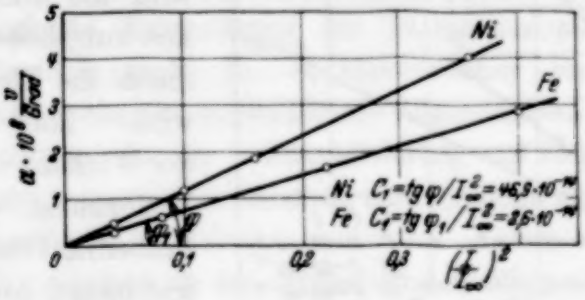

Ni
Fe
Ni $C_1 = tg\varphi / I_\infty^2 = 46{,}3 \cdot 10^{-7}$
Fe $C_1 = tg\varphi_1 / I_\infty^2 = 2{,}6 \cdot 10^{-7}$
$\alpha \cdot 10^8 \frac{V}{Grad}$
$\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2$

Fig. 2.

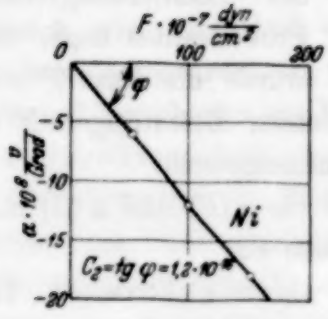


Fig. 3.

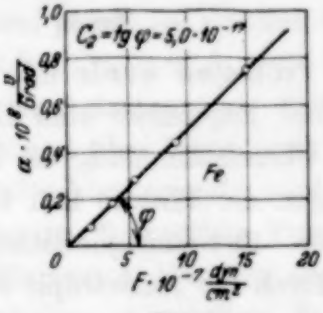


Fig. 4.

eine lineare Abhängigkeit sowohl für Eisen als auch für Nickel erhalten wird.

Zur Nachprüfung der ersten Akulovschen Regel der „geraden Effekte" wurden C_1 und C_2 aus den tg-Werten der Neigungswinkel φ der Geraden $\alpha\,(J^2)$ und $\alpha\,(F)$ berechnet. Die Werte von λ_∞ wurden den Arbeiten von Webster[2]) und Kaya[3]) entnommen.

[1]) Da die Probestäbe eine genügende Länge hatten, ließ sich der Entmagnetisierungsfaktor vernachlässigen. — [2]) W. L. Webster, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 570, 1925. — [3]) S. Kaya, Sc. Report of Tôhoku Univ. 1929.

Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

	C_1	C_2	C_2/C_1	χ_0	λ_∞	$\chi_0 \lambda_\infty$
Fe . .	$2{,}6 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-17}$	$\mathbf{1{,}9 \cdot 10^{-3}}$	128	$19 \cdot 10^{-6}$	$\mathbf{2{,}4 \cdot 10^{-3}}$
Ni . .	$47{,}0 \cdot 10^{-14}$	$1{,}2 \cdot 10^{-16}$	$\mathbf{-2{,}55 \cdot 10^{-4}}$	9,6	$-27 \cdot 10^{-6}$	$\mathbf{-2{,}59 \cdot 10^{-4}}$

Aus der Gegenüberstellung läßt sich ersehen, daß die Werte C_2/C_1 gut mit den Werten von $\chi_0 \lambda_\infty$ nach Größe und Vorzeichen übereinstimmen.

Interessant ist der Umstand, daß die festgestellte einfache Beziehung nur für magnetisch sehr weiche Stoffe gültig ist. Schon bei geringen plastischen Verformungen wird die lineare Abhängigkeit aufgehoben, was ja auch durch die Theorie gefordert wird. Zur Untersuchung der Wirkung der plastischen Verformung wurde an den Probedraht zuerst die Last P angehängt, deren Größe über der Elastizitätsgrenze des Probedrahtes liegt. Sodann wurde die Last P entfernt und der Probestab wurde mit Hilfe von kleinen Belastungen F untersucht. Die Ergebnisse sind in Fig. 5 zusammengestellt.

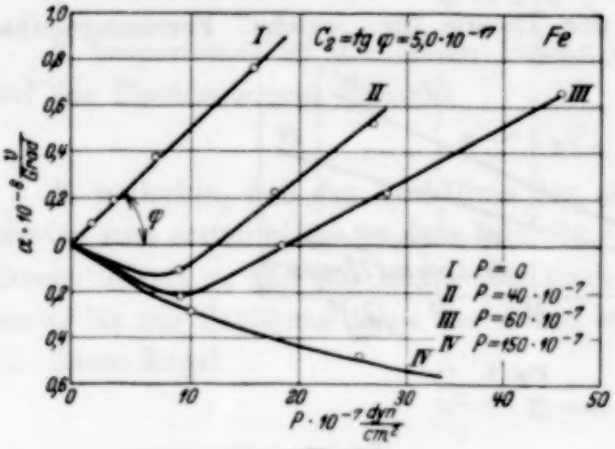


Fig. 5.

Die Übereinstimmung der Meßergebnisse für $\alpha\,(F)$ und $\alpha\,(J)$ mit den Folgerungen der Theorie läßt folgende Schlüsse zu:

1. Die thermomagnetischen und die thermoelektrischen Effekte werden durch die Anisotropie der Kristalle veranlaßt.

2. Das Akulovsche Anisotropiegesetz besteht auch für die thermomagnetischen Erscheinungen zu Recht.

Zum Schluß sei bemerkt, daß es bis in die letzte Zeit hinein keine quantitative, ja nicht einmal eine qualitative Erklärung für die thermomagnetischen und thermoelektrischen Effekte in den Ferromagnetika gegeben hat. Die festgestellte Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit den Folgerungen der Theorie bedeutet daher einen wesentlichen Fortschritt in der Theorie des Ferromagnetismus.

Moskau, Magnetisches Laboratorium, Physikalisches Institut der Staatsuniversität.

Ionen- und elektronenoptische Zylinderlinsen und Prismen. I.

Von **Richard Herzog** in Wien.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1934.)

Es wird gezeigt, daß eine beliebige Kombination eines elektrischen Radialfeldes und eines dazu senkrechten Magnetfeldes eine elektronenoptische Abbildung liefert, die den gleichen Gesetzmäßigkeiten gehorcht wie die Abbildung durch eine optische Zylinderlinse kombiniert mit einem Prisma. Die Lage der Kardinalpunkte wird berechnet und die Ergebnisse der Theorie werden auf verschiedene Spezialfälle angewandt.

§ 1. Einleitung.

Die sprunghafte Entwicklung der Elektronenoptik in den letzten Jahren zeitigte eine große Anzahl theoretischer und experimenteller Arbeiten. Diese enthalten entweder die allgemeinsten Grundgleichungen der Elektronenoptik oder deren Spezialisierung auf rotationssymmetrische Felder. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind Analoga zu den aus der Optik bekannten gewöhnlichen Linsen und den damit zusammengesetzten Apparaten. Die Analoga zu den Zylinderlinsen blieben bisher unbeachtet. Lediglich eine kurze Arbeit von C. I. Davisson und C. I. Calbick[1]) befaßt sich, wie sich jedoch erst später herausstellte[2]), mit Zylinderlinsen, die aus zwei langgestreckten, rechteckigen und parallelen Blenden bestehen, die sich auf verschiedenem Potential befinden.

Es existieren jedoch eine Anzahl älterer Arbeiten über Apparaturen zur e/m-Bestimmung von Kathodenstrahlen und über Massenspektrometer, bei denen eine Richtungsfokussierung der Strahlen erreicht wird. Es ist dies die von J. Classen[3]) und A. J. Dempster[4]) benutzte Fokussierung im homogenen Magnetfeld nach 180° und die von A. Hughes und V. Rojansky[5]) abgeleitete Fokussierung im radialen elektrischen Felde nach $\frac{\pi}{\sqrt{2}} \approx 127°$. Schließlich wurde von W. Bartky und A. J. Dempster[6]) eine Kombination eines homogenen magnetischen und radialen elektrischen Feldes untersucht, bei der die Feldstärken von vornherein so gewählt wurden, daß die Geschwindigkeitsauflösung verschwindet. Sie finden,

[1]) C. J. Davisson u. C. I. Calbick, Phys. Rev. **38**, 585, 1931. — [2]) C. J. Davisson u. C. I. Calbick, ebenda **42**, 580, 1932. — [3]) J. Classen, Phys. ZS. **9**, 762, 1908. — [4]) A. J. Dempster, Phys. Rev. **11**, 316, 1918. — [5]) A. Hughes u. V. Rojansky, ebenda **34**, 284, 1929. — [6]) W. Bartky u. A. J. Dempster, ebenda **33**, 1019, 1929.

daß wieder nach $\frac{\pi}{\sqrt{2}} \approx 127^0$ Richtungsfokussierung auftritt. Zunächst war es klar, daß sich alle diese Ergebnisse als Spezialfälle einer allgemeinen Kombination eines homogenen magnetischen und radialen elektrischen Feldes ergeben müssen, wenn hierbei der gegenseitige Wert der Feldstärken offen gelassen wird; dies wird in der folgenden Arbeit gezeigt[1]).

Allen bisher genannten Arbeiten gemeinsam ist die Voraussetzung, daß sich Quell- und Konvergenzpunkt der Strahlen innerhalb oder am Rande des Feldes befinden. In einer früheren Arbeit[2]) wurde gezeigt, daß auch dann eine Fokussierung erreicht werden kann, wenn sich nur *einer* der Punkte innerhalb oder am Rande des Feldes, der andere jedoch außerhalb, und zwar in der Entfernung l nach dem Ende des elektrischen Radialfeldes befindet. Es ist dann die Winkelöffnung des Feldes gegeben durch

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{arctg}\left(-\frac{l\sqrt{2}}{r_0}\right),$$

wobei r_0 den Radius der mittleren Kreisbahn bedeutet. In der folgenden Arbeit wird ganz allgemein ein Strahlenbüschel untersucht, das von einem beliebigen Punkte — dem Objektpunkte — divergiert und nach Durchlaufen des Feldes wieder in einem Punkte vereinigt wird. Diesen wollen wir das Bild des Objektpunktes nennen[3]). Es wird sich ergeben, daß diese Abbildung den gleichen Gesetzmäßigkeiten gehorcht wie die Abbildung durch optische Zylinderlinsen.

§ 2. Über die Form der erforderlichen elektromagnetischen Felder.

Bei der Berechnung der Bahn der Teilchen werden wir drei Räume (siehe Fig. 1) zu betrachten haben. Als Raum I mit den Koordinaten x', y' bezeichnen wir den Raum vor dem elektromagnetischen Felde und als Raum II mit den Koordinaten x'', y'' den Raum nach dem elektromagnetischen Felde. Da sowohl Raum I als auch Raum II feldfrei sind, werden die Teilchen in beiden Räumen gerade Bahnen durchlaufen. Als Raum III mit den Polarkoordinaten r, φ bezeichnen wir jenes Gebiet, in dem das elektromagnetische Feld vorhanden ist. Dieses setze sich zusammen:

---

[1]) Knapp vor Absendung des Manuskriptes erhielt der Verfasser Kenntnis von einer Arbeit von W. Henneberg, Ann. d. Phys. **19**, 335, 1934, in der dieser unter anderem den gleichen Gedanken ausführte. — [2]) R. Herzog u. J. Mattauch, Ann. d. Phys. **19**, 345, 1934; siehe auch W. R. Smythe, Phys. Rev. **45**, 299, 1934. — [3]) Diese Abbildungseigenschaften sind in der Arbeit von W. Henneberg nicht enthalten.

1. Aus dem radialen elektrischen Felde, dessen Kraftlinien durch den Ursprung P gehen und dessen Feldstärke

$$E = \frac{1}{r} \frac{X}{\ln \frac{R_1}{R_2}}$$

erzeugt wird durch zwei metallene koaxiale Zylinder mit den Radien R_1 und R_2, zwischen denen die Spannungsdifferenz X (in abs. elst. Einh.) besteht. X bezeichnen wir als positiv, wenn die betrachteten Teilchen im elektrischen Felde *allein* gegen den Ursprung P konkave Bahnen beschreiben würden.

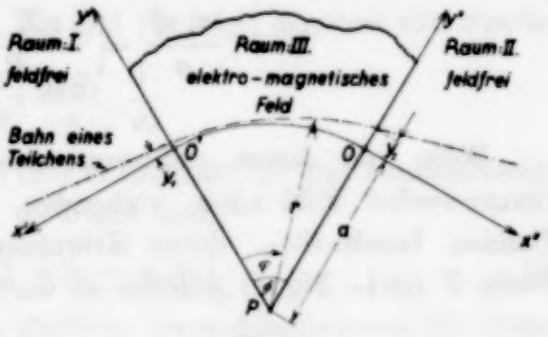


Fig. 1.

2. Aus dem homogenen magnetischen Felde, dessen Kraftlinien senkrecht auf der (r, φ)-Ebene stehen. Die Feldstärke H (in Gauß) sei dann positiv, wenn die betrachteten Teilchen im Magnetfeld *allein* eine gegen den Ursprung P konkave Bahn beschreiben würden.

Wir wollen vorderhand der Einfachheit halber annehmen, daß die Grenzfläche zwischen den Räumen III und I die Ebene $x' = 0$ und zwischen den Räumen III und II die Ebene $x'' = 0$ sei. Es sind zwar derartige abrupt aufhörende Felder experimentell nicht streng herstellbar, doch kann man diesem fiktiven Indealfall durch geeignete Abschirmung nahe kommen. Wir setzen das konstante Potential im Raum I und II gleich Null und verlangen, daß die Potentiale an den Zylinderkondensatorplatten so gewählt seien, daß auch im Raum III auf dem Kreis $r = a$ das Potential gleich Null ist. An der Stelle r wird das Potential:

$$V = X \cdot \frac{\ln \frac{r}{a}}{\ln \frac{R_1}{R_2}} \doteq (r - a) \frac{X}{a \ln \frac{R_1}{R_2}} \tag{1}$$

vorhanden sein.

An den Grenzflächen zwischen den Räumen III und I sowie III und II werden daher für $r \neq a$ Potentialsprünge auftreten, die eine Geschwindigkeitsänderung der Teilchen bewirken. Da wir nur Bahnen betrachten wollen, die nahe der Kreisbahn sind, wird auch die Geschwindigkeitsänderung nur klein sein. In den experimentell realisierbaren Fällen wird

zwar kein Potentialsprung, sondern ein kurzes Längsfeld vorhanden sein, dessen Wirkung sich jedoch durch den Potentialsprung rechnerisch gut und einfach approximieren läßt.

Die Feldstärken seien so gewählt, daß jene Teilchen der Masse m_0 und der Geschwindigkeit v_0, die in I längs der x'-Achse in negativer Richtung laufen, in III die Kreisbahn $r = a$ beschreiben; in II werden sie dann längs der x''-Achse in positiver Richtung weiterlaufen. Die Bedingung für das Kräftegleichgewicht dieser Teilchen in III lautet:

$$\frac{m_0 v_0^2}{a} = \frac{e X}{a \ln \frac{R_1}{R_2}} + \frac{e v_0 H}{c}. \tag{2}$$

Wäre von *diesem* elektromagnetischen Felde nur das elektrische (magnetische) Feld allein vorhanden, so würden die gleichen Teilchen Bahnen beschreiben, deren Krümmungsradius a_e, (a_m) in III an der Stelle $0'$ (siehe Fig. 1) gegeben ist durch:

$$a_e = \frac{m_0 v_0^2}{e} \cdot \frac{a \cdot \ln \frac{R_1}{R_2}}{X}; \tag{3}$$

$$a_m = \frac{m_0 v_0 c}{e H}. \tag{4}$$

Diese anschaulichen Konstanten werden an Stelle der Feldstärken in den folgenden Rechnungen verwendet. Setzt man (3) und (4) in (2) ein, so erhält man:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_e} + \frac{1}{a_m}. \tag{2a}$$

§ 3. Berechnung der Bahn der Teilchen.

Im Raum I sei die Gleichung der Bahngeraden

$$y' = y_1 + \alpha' \cdot x' \tag{5}$$

gegeben. In ihr seien α und y_1/a gegen 1 kleine Größen, deren Quadrate vernachlässigt werden können.

Die Geschwindigkeit der Teilchen in I sei gegeben durch

$$v_1 = v_0 (1 + \beta_1); \tag{6}$$

um später auch die Massenauflösung berechnen zu können, wollen wir auch die Masse der Teilchen in der Form

$$m = m_0 (1 + \gamma) \tag{7}$$

ansetzen. Auch in (6) und (7) bedeuten β_1 und γ kleine Größen, deren Quadrate vernachlässigt werden können.

Das Gebiet III werden die Teilchen an der Stelle

$$r_1 = a + y_1 \tag{8}$$

betreten. Ihre Geschwindigkeit v_{III}, die durch den Potentialsprung verändert wurde, ergibt sich aus dem Energiesatz:

$$\tfrac{1}{2} m v_1^2 = \tfrac{1}{2} m v_{III}^2 + eV.$$

Das Potential V wird, wie aus (1), (3) und (8) folgt, gegeben sein durch:

$$V = y_1 \cdot \frac{m_0 v_0^2}{e} \cdot \frac{1}{a_e}.$$

Setzt man dies sowie (6) und (7) in den Energiesatz ein und vernachlässigt die Quadrate der kleinen Größen, so erhält man:

$$v_{III} = v_0 \cdot (1 + \beta_1 - y_1/a_e). \tag{9}$$

Schließlich erhalten wir unter den gleichen Vernachlässigungen die Komponenten der Anfangsgeschwindigkeit:

$$\dot{r}_0 = -\alpha' v_{III} \doteq -\alpha' v_0; \tag{10}$$

$$\dot{\varphi}_0 = \frac{v_{III}}{a + y_1} \doteq \frac{v_0}{a} \cdot \left(1 + \beta_1 - \frac{y_1}{a_e} - \frac{y_1}{a}\right). \tag{11}$$

Die Bewegungsgleichungen im Polarkoordinaten lauten:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(r \cdot m r \dot{\varphi}) = r \cdot e \cdot \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{H}{c}; \tag{12}$$

$$m \cdot \frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}t^2} = m r \dot{\varphi}^2 - \frac{e \cdot X}{r \cdot \ln \frac{R_1}{R_2}} - e \frac{r \dot{\varphi}}{c} \cdot H. \tag{13}$$

Gleichung (12) läßt sich sofort einmal integrieren, wobei man erhält:

$$\dot{\varphi} = \frac{r_1^2}{r^2} \dot{\varphi}_0 + \frac{1}{2} \frac{eH}{mc} \left(1 - \frac{r_1^2}{r^2}\right). \tag{12a}$$

Da wir nur Bahnen betrachten wollen, die wenig von der Kreisbahn $r = a$ abweichen, machen wir den Lösungsansatz:

$$r = a(1 + z). \tag{14}$$

z^2 sowie Produkte von z mit den anderen kleinen Größen wollen wir vernachlässigen. Aus (14) und (8) folgt:

$$\frac{r_1^2}{r^2} = 1 + 2\frac{y_1}{a} - 2z. \tag{15}$$

Setzt man (4), (7) und (15) in (12a) ein, so erhält man:

$$\dot{\varphi} = \dot{\varphi}_0\left(1 + 2\frac{y_1}{a}\right) - \frac{v_0}{a_m}\frac{y_1}{a} + \left(\frac{v_0}{a_m} - 2\dot{\varphi}_0\right)z.$$

Setzt man hierin noch (11) ein, so erhält man unter Berücksichtigung von (2a):

$$\dot{\varphi} = \frac{v_0}{a}\left[1 + \beta_1 + \left(\frac{a}{a_m} - 2\right)z\right]. \tag{16}$$

Aus Gleichung (13) folgt unter Berücksichtigung von (3), (4) und (14):

$$\frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}t^2} = \frac{v_0^2}{a^2}\left\{\left(\frac{a}{v_0}\dot{\varphi}\right)^2 - \left(\frac{a}{v_0}\dot{\varphi}\right)\cdot\frac{m_0 a}{m a_m} - \frac{m_0 a}{m a_e}\right.$$
$$\left. + z\left[\left(\frac{a}{v_0}\dot{\varphi}\right)^2 - \left(\frac{a}{v_0}\dot{\varphi}\right)\frac{m_0 a}{m a_m} + \frac{m_0 a}{m a_e}\right]\right\}.$$

Im eckigen Klammerausdruck kann man alle kleinen Glieder vernachlässigen (wegen der Multiplikation mit z) und man erhält nach Einsetzung von (16) und unter Berücksichtigung von (2a) und (7):

$$\frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}t^2} = \frac{v_0^2}{a^2}\cdot\left\{\left[\gamma + \beta_1\left(2 - \frac{a}{a_m}\right)\right] - \left[2\frac{a}{a_e} + \frac{a^2}{a_m^2}\right]z\right\}.$$

Führen wir noch zur Abkürzung

$$\varkappa^2 = 2\frac{a}{a_e} + \frac{a^2}{a_m^2} = 1 + \left(1 - \frac{a}{a_m}\right)^2 = 1 + \left(\frac{a}{a_e}\right)^2 \tag{17}$$

sowie

$$\varkappa^2 \cdot \delta = \gamma + \beta_1\left(2 - \frac{a}{a_m}\right) \tag{18}$$

ein, so erhalten wir schließlich die Differentialgleichung:

$$\frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}t^2} = \frac{v_0^2}{a^2}\varkappa^2(\delta - z). \tag{19}$$

Die Anfangsbedingungen ergeben sich aus (14), (8) und (10):

Für $t = 0 \ldots z_0 = y_1/a \ldots (\mathrm{d}z/\mathrm{d}t)_0 = -\alpha' \cdot v_0/a$.

Das Integral von (19) lautet:

$$z = -\frac{\alpha'}{\varkappa}\sin\varkappa\frac{v_0}{a}\cdot t + \delta\left(1 - \cos\varkappa\frac{v_0}{a}t\right) + \frac{y_1}{a}\cos\varkappa\frac{v_0}{a}\cdot t. \tag{20}$$

Um die Bahngleichung zu erhalten, müssen wir t mit Hilfe von (16) in (20) eliminieren. Da alle Sinus- und Cosinusglieder kleine Größen als Faktor enthalten, brauchen wir im Argument kleine Größen überhaupt nicht mehr zu berücksichtigen. Wir erhalten daher aus (16) und aus den Anfangsbedingungen $t = 0 \ldots \varphi = 0$:

$$\varphi = t \cdot v_0/a. \tag{21}$$

Setzt man in (14) Gleichung (20) und (21) ein, so erhält man die Bahngleichung im Gebiet III:

$$r = a\left[1 - \frac{\alpha'}{\varkappa}\sin\varkappa\varphi + \delta(1 - \cos\varkappa\varphi) + \frac{y_1}{a}\cos\varkappa\varphi\right] \tag{22}$$

Die Teilchen verlassen das elektromagnetische Feld an der Stelle $\varphi = \Phi$ und $r = a + y_2$, worin

$$y_2 = a\cdot\left[-\frac{\alpha'}{\varkappa}\sin\varkappa\Phi + \delta(1 - \cos\varkappa\Phi) + \frac{y_1}{a}\cos\varkappa\Phi\right] \tag{22a}$$

ist und unter dem Winkel

$$\alpha'' = \frac{1}{a}\cdot\left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\varphi}\right)_{\varphi=\Phi},$$

$$\alpha'' = -\alpha'\cos\varkappa\Phi + \delta\varkappa\sin\varkappa\Phi - \frac{y_1}{a}\varkappa\sin\varkappa\Phi. \tag{22b}$$

Im feldfreien Raum II lautet die Gleichung der Bahngeraden:

$$y'' = y_2 + \alpha''x'' = a\cdot\left[-\frac{\alpha'}{\varkappa}\sin\varkappa\Phi + \delta(1 - \cos\varkappa\Phi) + \frac{y_1}{a}\cos\varkappa\Phi\right]$$
$$+ x''\cdot\left[-\alpha'\cos\varkappa\Phi + \delta\varkappa\sin\varkappa\Phi - \frac{y_1}{a}\varkappa\sin\varkappa\Phi\right]. \tag{23}$$

§ 4. Diskussion der Bahngleichung.

Wir betrachten im Raum I ein Strahlenbündel, das von der Stelle $x' = l'$ und $y' = b'$ ausgeht; seine Gleichung lautet:

$$y' = \alpha'(x' - l') + b',$$

wobei α' in einem kleinen Intervall alle Werte annimmt. Die Eintrittsstelle y_1 des Bündels in das Feld findet man für $x' = 0$ zu

$$y_1 = b' - \alpha' l'.$$

Dies in (23) eingesetzt und alle α' enthaltenden Glieder zusammengefaßt, ergibt:

$$y'' = \alpha'\cdot\left\{-\frac{a}{\varkappa}\sin\varkappa\Phi - l'\cos\varkappa\Phi + x''\cdot\left[-\cos\varkappa\Phi + \frac{l'}{a}\varkappa\sin\varkappa\Phi\right]\right\}$$
$$+ \delta a\left[\frac{x''}{a}\varkappa\sin\varkappa\Phi + 1 - \cos\varkappa\Phi\right]$$
$$- b'\cdot\left[\frac{x''}{a}\varkappa\sin\varkappa\Phi - \cos\varkappa\Phi\right]. \tag{24}$$

Aus (24) sehen wir, daß dem Strahlenbündel im Raum I auch im Raum II ein Strahlenbündel entspricht. Der Vereinigungspunkt aller Strahlen hat die Eigenschaft, daß y'' von α' unabhängig ist; seine Abszisse $x'' = l''$ in (24) eingesetzt, muß den geschlungenen Klammerausdruck zum Verschwinden bringen:

$$-\frac{a}{\varkappa}\sin\varkappa\Phi-(l'+l'')\cos\varkappa\Phi+\frac{l'\,l''}{a}\varkappa\sin\varkappa\Phi=0.$$

Bringt man das Cosinusglied auf die andere Seite, und dividiert durch $\frac{\varkappa}{a}\sin\varkappa\Phi\cdot(l'+l'')$, so erhält man:

$$\frac{l'\,l''-\frac{a^2}{\varkappa^2}}{l'+l''}=\frac{a}{\varkappa}\operatorname{cotg}\varkappa\Phi. \tag{25}$$

Wir untersuchen nun die durch (25) dargestellte Abbildung und lassen uns hierbei vom optischen Vorbilde, den Zylinderlinsen, leiten. Zu diesem Zwecke führen wir nun die neue Konstante g ein durch die Gleichung:

$$g=\frac{a}{\varkappa}\operatorname{cotg}\varkappa\Phi. \tag{26}$$

Rückt der Objektpunkt ins Unendliche $l'=\infty$, dann findet man aus (25) die Lage des hinteren Brennpunktes an der Stelle $l''=g$. Ist $l'=g$, so wird $l''=\infty$; $l'=g$ ist daher der vordere Brennpunkt.

Zur Berechnung der Lage der Hauptebenen benutzen wir deren Eigenschaft, daß sie sich aufeinander ohne Lateralvergrößerung abbilden. Aus (24) folgt die Ordinate des Bildes:

$$b''=\delta a\left[(1-\cos\varkappa\Phi)+\frac{l''}{a}\varkappa\sin\varkappa\Phi\right]-b'\left[\frac{l''}{a}\varkappa\sin\varkappa\Phi-\cos\varkappa\Phi\right]. \tag{27}$$

Für die Hauptebenen setzen wir $b''=b'$ und $l''=h$; aus (27) folgt dann:

$$h=-\frac{a}{\varkappa}\operatorname{tg}\frac{\varkappa\Phi}{2}. \tag{28}$$

Um die Lage der zweiten Hauptebene zu finden, setzen wir in (25) $l''=h$ ein und finden, daß auch $l'=h$ ist. Aus (27) sieht man auch, daß für $l''=h$ der Koeffizient von δ verschwindet. Das heißt, alle Strahlen mit verschiedenem δ, aber gleichem α', schneiden sich in der zweiten Haupt-

ebene. Die Brennweite f ist der Abstand zwischen Brennpunkt und Hauptebene, also gegeben durch:

$$f = g - h. \tag{29}$$

Setzt man aus (28) und (26) die Werte von g und h ein, so erhält man:

$$f = \frac{a}{\varkappa} \cdot \frac{1}{\sin \varkappa \Phi}. \tag{30}$$

Da die vordere und hintere Brennweite einander gleich sind, fallen die Knotenpunkte mit den Hauptpunkten zusammen. Mit Hilfe der Größen g, h und f läßt sich Gleichung (25) auf die in der Optik bekannten Gestalten bringen. Nach einer kurzen Zwischenrechnung ergibt sich:

$$(l' - g) \cdot (l'' - g) = f^2; \tag{31}$$

$$1/(l' - h) + 1/(l'' - h) = 1/f. \tag{32}$$

Wir haben bisher nur die Abszisse des Brennpunktes berechnet. Seine Ordinate y_F bekommen wir aus der Bedingung

$$b'' = y_F + f \frac{y_F - b'}{l' - g}, \tag{33}$$

die aus der elementaren Bildkonstruktion folgt. Gleichung (27) vereinfachen wir mit Hilfe von (26), (30) und (31), wobei wir erhalten:

$$b'' = \delta a + (\delta a - b') \cdot \frac{f}{l' - g}. \tag{34}$$

Durch Vergleich von (33) und (34) finden wir:

$$y_F = a \cdot \delta. \tag{35}$$

Es soll noch gezeigt werden, daß Strahlen, die mit $\alpha' = 0$ durch den vorderen Brennpunkt gehen, im Felde eine Kreisbahn mit dem Radius

$$a^* = a + y_F = a(1 + \delta) \tag{36}$$

beschreiben. Dies ergibt sich sofort aus der Bahngleichung (22) für $\alpha' = 0$ und $y_1 = a\delta$.

Würde man von Haus aus a so gewählt haben, daß $\delta = 0$ wird, so würden die Kardinalpunkte auf der x'- und x''-Achse liegen. Für Strahlen anderer Masse und Geschwindigkeit wird sich im allgemeinen auch ein anderer Kreisbahnradius a ergeben und somit eine andere Lage der Kardinalpunkte. Der geometrische Ort aller dieser Punkte sind Geraden,

die durch P (Fig. 2) gehen. Führt man noch die dort eingezeichneten Winkel ψ und χ ein, so erhält man:

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{g}{a} = \frac{1}{\varkappa}\operatorname{cotg}\varkappa\Phi; \tag{37}$$

$$\operatorname{tg}\chi = \frac{h}{a} = -\frac{1}{\varkappa}\operatorname{tg}\frac{\varkappa\Phi}{2}. \tag{38}$$

Wenn Φ klein ist, gehen diese Gleichungen über in:

$$\psi = \frac{\pi}{2} - \varkappa^2\Phi; \tag{37a}$$

$$\chi = -\tfrac{1}{2}\Phi. \tag{38a}$$

Aus (38a) folgt, daß die Hauptpunkte auf der Winkelsymmetrale des Feldes liegen. Aus der oben angegebenen Eigenschaft der zweiten Hauptebene ergibt sich daher als Spezialfall die bekannte Eigenschaft magnetischer sowie ebener elektrischer Felder, einen Strahl, der hinsichtlich seines Impulses bzw. seiner Energie heterogen ist, derartig in ein Bündel von Strahlen aufzulösen, daß ihr Schnittpunkt auf dem Mittelquerschnitt des durchlaufenen Feldes liegt.

Wir wollen noch den Spezialfall betrachten, bei dem der Anfangspunkt $0'$ (Fig. 1) des Feldes, in den Endpunkt $0''$ abgebildet wird. Dann folgt aus (31) $g = \pm f$; für $\Phi = \Phi_a$ erhalten wir daher die Bedingung $\cos\varkappa\Phi_a = \pm 1$. Der Richtungsfokussierungswinkel besitzt also den Wert:

$$\Phi_a = \frac{n\cdot\pi}{\varkappa}. \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{39}$$

Für $\Phi = \Phi_a$ rücken alle Kardinalpunkte ins Unendliche. Es ist dies das Analogon zur teleskopischen Abbildung.

W. Bartky und A. J. Dempster[1]) untersuchen den Spezialfall, daß Teilchen verschiedener Geschwindigkeiten die gleiche Bahn beschreiben. Dies wird dann der Fall sein, wenn in (18) der Koeffizient von β_I verschwindet. Wir erhalten $a_m = \frac{1}{2}a$ und aus (2a) $a_e = -a$; d. h., das elektrische Feld zieht die Teilchen ebenso stark nach außen wie die Zentritugalkraft und das magnetische Feld doppelt so stark nach innen. Aus (17) folgt $\varkappa = \sqrt{2}$ und aus (39) der Richtungsfokussierungswinkel $\Phi_a = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \doteq 127^0$. Während jedoch bei W. Bartky und A. J. Dempster nur der Spezialfall $l' = l'' = 0$ behandelt wird, ist hier l' und l'' beliebig. Im § 11 wird untersucht, bei welcher Anordnung von l' und l'' die reduzierte Auflösung ein Maximum ist.

[1]) Vgl. W. Bartky u. A. J. Dempster, Phys. Rev., a. a. O.

§ 5. Das radiale elektrische Feld als Spezialfall.

In diesem Falle wird $a_m = \infty$ und $a = a_e$. Man erhält:

$$\varkappa_e = \sqrt{2}\,; \tag{17e}$$

$$\delta_e = \beta + \tfrac{1}{2}\gamma; \tag{18e}$$

(Der Index I wird nicht mehr gebraucht.)

$$g_e = \frac{a_e}{\sqrt{2}} \cdot \operatorname{cotg} \sqrt{2}\,\Phi_e; \tag{26e}$$

$$\operatorname{tg} \psi_e = \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{cotg} \sqrt{2}\,\Phi_e; \tag{37e}$$

$$h_e = -\frac{a_e}{\sqrt{2}} \operatorname{tg} \frac{\Phi_e}{\sqrt{2}}; \tag{28e}$$

$$\operatorname{tg} \chi = -\frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{tg} \frac{\Phi_e}{\sqrt{2}}; \tag{38e}$$

$$f_e = \frac{a_e}{\sqrt{2} \sin \sqrt{2}\,\Phi_e}; \tag{30e}$$

$$(l'_e - g_e)(l''_e - g_e) = f_e^2; \tag{31e}$$

$$b''_e = a_e(\beta + \tfrac{1}{2}\gamma)\left(1 + \frac{f_e}{l'_e - g_e}\right) - b'_e \cdot \frac{f_e}{l'_e - g_e}; \tag{34e}$$

$$\Phi_{ea} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \cdot n; \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{39e}$$

A. Hughes und V. Rojansky[1]) betrachten nur den Spezialfall, daß das Objekt am Beginn und das Bild am Ende des Feldes liegt. Für die erforderliche Winkellänge des Feldes erhielten sie Gleichung (39e).

Allgemeiner sind die Rechnungen von R. Herzog und J. Mattauch[2]) bzw. W. R. Smythe[3]), bei denen nur eines der feldfreien Stücke Null gesetzt wurde. Für $l'_e = 0$ erhält man aus (31e) ... $l''_e = g_e - f_e^2/g_e$; setzt man aus (26e) und (30e) die Werte ein, so erhält man die dort abgeleitete Formel:

$$l''_e = -\frac{a_e}{\sqrt{2}} \operatorname{tg} \sqrt{2}\,\Phi_e.$$

Schließlich sei noch an einem speziellen Beispiel die Bildkonstruktion durchgeführt. Gegeben ist der Winkel Φ des Feldes (in der Fig. 2, 75°), die Lage des Objektpunktes und schließlich Masse und Geschwindigkeit

[1]) A. Hughes u. V. Rojansky, Phys. Rev., a. a. O. — [2]) R. Herzog u. J. Mattauch, Ann. d. Phys., a. a. O. — [3]) W. R. Smythe, Phys. Rev., a. a. O.

der Teilchen, sowie die elektrische Feldstärke. Zunächst berechnen wir aus (37e) $\Psi' = -13^0\,20'$ und aus (38e) $\chi = -44^0\,30'$ und zeichnen diese Geraden, auf denen die Kardinalpunkte liegen müssen, in das Feld ein. Sodann berechnen wir a_e aus (3) und zeichnen in diesen Abstand die

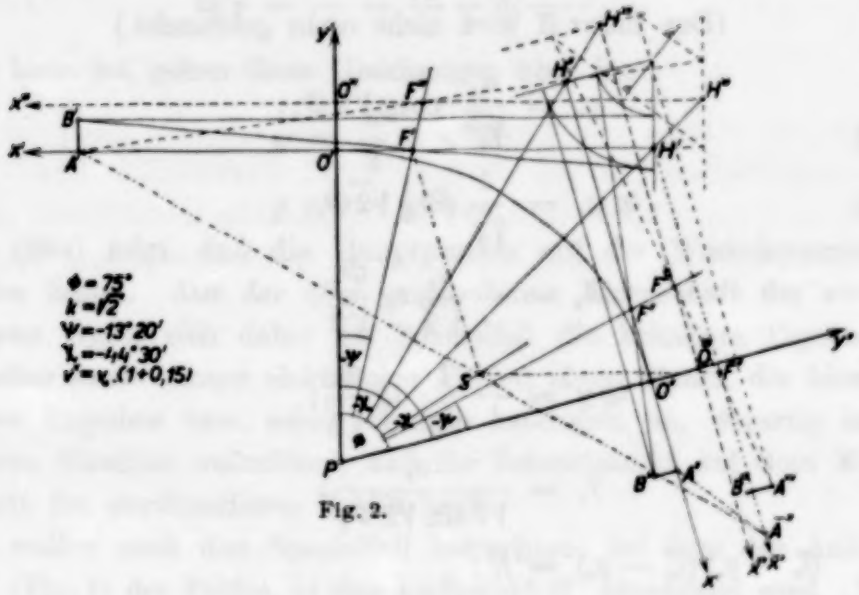


Fig. 2.

optischen Achsen, auf denen die Kardinalpunkte F, H und K liegen. Die übrige Bildkonstruktion ist aus der geometrischen Optik bekannt.

Vergrößern wir die Geschwindigkeit der Teilchen um 5% oder ihre Masse um 10%, so ist der Radius a_e^* der neuen Kreisbahn, wie aus (36) und (18e) folgt, auch um 5% größer als a_e. Auf die gleiche Weise wie früher erhalten wir den Bildpunkt dieser Strahlen. Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich die Bilder des Strahles $A'0'$, also die Strahlen $F''A''$ und $F^{*\prime\prime}A^{*\prime\prime}$, in der zweiten Hauptebene schneiden. Es sei noch eine andere Bildkonstruktion (— · — · —) erwähnt, die namentlich für die Abbildung von Achsenpunkten geeignet ist. Man verschiebe x'' parallel, so daß H'' mit H' zusammenfällt; diese Achse nennen wir $\bar{x}''$. Sodann zeichne man über x' und $\bar{x}''$ einen Rhombus mit den Seiten f, dessen Eckpunkt S ist. Man bringe $A'S$ mit $\bar{x}''$ zum Schnitt und zeichne durch diesen Punkt eine Parallele zu $H'H''$. Ihr Schnittpunkt mit x'' ist das Bild A''.

Beweis:

$$(A'F'):(F'S) = (S\overline{F''}):(\overline{F''}\,\overline{A''}) = (SF''):(F''A''),$$

oder

$$(l'-g'):f = f:(l''-g'')$$

in Übereinstimmung mit (31). Der Vorteil dieser Konstruktion liegt in der Vermeidung der schleifenden Schnitte. Besonders zweckmäßig ist diese Konstruktion für magnetische Linsen, da hierbei, wie aus dem folgenden Paragraphen sofort klar wird, $\bar{x}''$ mit x'' und S mit P zusammenfällt. Die Verbindungsgerade von Objektpunkt und Bildpunkt läuft also durch den Sektormittelpunkt.

§ 6. Das homogene magnetische Feld als Spezialfall.

In diesem Falle wird $a_e = \infty$ und $a = a_m$. Man erhält:

$$\varkappa_m = 1; \tag{17 m}$$

$$\delta_m = \beta + \gamma; \tag{18 m}$$

$$g_m = a_m \operatorname{cotg} \Phi_m; \tag{26 m}$$

$$\psi_m = \frac{\pi}{2} - \Phi_m; \tag{37 m}$$

$$h_m = -a_m \operatorname{tg} \tfrac{1}{2} \Phi_m; \tag{28 m}$$

$$\chi_m = -\tfrac{1}{2} \Phi_m; \tag{38 m}$$

$$f_m = \frac{a_m}{\sin \Phi_m}; \tag{30 m}$$

$$(l'_m - g_m)(l''_m - g_m) = f_m^2; \tag{31 m}$$

$$b''_m = a_m(\beta + \gamma)\left(1 + \frac{f_m}{l'_m - g_m}\right) - b'_m \frac{f_m}{l'_m - g_m}; \tag{34 m}$$

$$\Phi_{m\,a} = \pi \cdot n; \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{39 m}$$

Aus (37 m) sieht man, daß die Geraden, auf denen die Brennpunkte liegen, parallel sind zur anderen optischen Achse. Aus (38 m) sieht man, daß die Haupt- und Knotenpunkte auf der Winkelsymmetralen des Feldes liegen. Im Falle eines reinen magnetischen Feldes ist der Ursprung des Polarkoordinatensystems im Raume III durch das Feld *allein* noch nicht gegeben. Er liegt hier im Mittelpunkt jener Kreisbahn, die senkrecht in das Magnetfeld eintritt. Voraussetzung für die Richtigkeit der bisherigen Rechnungen ist, daß diese Bahn auch senkrecht aus dem Magnetfeld austritt. Die Krümmung des Polschuhes an der Eintritts- und Austrittsstelle des Strahles ist jedoch für die Abbildung durch Glieder erster Ordnung gleichgültig. Im § 8 machen wir uns frei von der Voraussetzung des senkrechten Strahlein- und Austrittes.

Als Anwendung der bisher entwickelten Theorie sei die Linienbreite bei der neuen Astonschen Apparatur[1]) berechnet. Die Kollimator-

[1]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 487, 1927.

schlitze S_1, S_2 befinden sich in der Distanz von 20 cm und besitzen die Weite von 0,02 mm. Bei S_2 beginnt das elektrische Feld mit dem Radius $a_e = 30$ cm und dem Öffnunswinkel $\Phi_e = {}^1/_6 = 9^0\,33'$. 13 cm nach dem Ende des elektrischen Feldes beginnt das Magnetfeld mit dem mittleren Radius $a_m = 22{,}5$ cm und dem mittleren Ablenkwinkel $\Phi_m = 38^0\,12'$. In der mittleren Entfernung von 15 cm nach dem magnetischen Feld befindet sich die photographische Platte, die unter dem Winkel von $19^0\,6'$ von den Strahlen getroffen wird. Aston berechnet die Linienbreite elementar aus der geometrischen Strahlverbreiterung und schiefen Insidenz und erhält 0,36 mm. Tatsächlich beobachtet er (allerdings bei der alten Apparatur), daß die Linien schärfer sind als die auf diese Art berechneten und gibt als Ursache hierfür die nicht genau rechteckige Schlitzform an. Wir werden jedoch sehen, daß die Ursache sich zwanglos aus der Linsenwirkung der Felder ergibt. Durch Anwendung der im § 5 und 6 angegebenen Formeln erhält man:

1. Das Bild von S_1 in der Distanz von 104,6 cm nach dem Ende des Magnetfeldes und dessen Breite von 0,056 mm;

2. das Bild von S_2 in der Distanz von 96,4 cm vor dem Ende des Magnetfeldes und dessen Breite von 0,071 mm.

Aus dem rein geometrischen Strahlenverlauf zwischen diesen Schlitzbildern erhält man die Linienbreite 0,20 mm. Auf diese Weise lassen sich auch die günstigsten Apparatkonstanten bestimmen. Es sei jedoch noch bemerkt, daß die theoretische Voraussetzung des senkrechten Ein- und Austrittes namentlich bei der neuen Apparatur nur näherungsweise erfüllt ist.

Eine Anwendungsmöglichkeit der magnetischen Linse ist die Aufnahme des Energiespektrums von α-Strahlen. Wollte man nach der alten Dempster-Methode die Fokussierung nach 180^0 anwenden, so würden sehr große und starke Magnetfelder nötig sein, die in den seltensten Fällen zur Verfügung stehen. Mit Hilfe der hier entwickelten Theorie gelingt es jedoch durch die Verlegung der Schlitze in den feldfreien Raum mit beliebig kleinen Ablenkwinkeln und Magnetfeldern das Auslangen zu finden, ohne auf Richtungsfokussierung verzichten zu müssen.

§ 7. Das Wiensche Geschwindigkeitsfilter (kompensierte Strahlen) als Spezialfall.

Bei der Wienschen Anordnung heben sich die elektrischen und magnetischen Kräfte für den Hauptstrahl gerade gegenseitig auf. Es ist also $a = \infty$ und $a_m = -a_e$. Für diesen Fall versagen die Gleichungen (26), (28) und (30) zur Bestimmung der Kardinalpunkte, da sowohl a und $\varkappa$ [wie aus

Gleichung (17) ersichtlich ist] unendlich werden, als auch Φ verschwindet. Führt man die Länge L der Kondensatoren ein, so erhält man für große $a \ldots : \ldots L = a \cdot \Phi$. Ferner folgt aus (17) für große Werte von $a \ldots \varkappa = a/a_m$. Dies in (26), (28) und (30) eingesetzt, liefert die Koordinaten der Kardinalpunkte:

$$g = a_m \cdot \operatorname{cotg}(L/a_m), \tag{26w}$$

$$h = -a_m \cdot \operatorname{tg}(L/2\,a_m), \tag{28w}$$

$$f = a_m/\sin(L/a_m). \tag{30w}$$

Es sei besonders hervorgehoben, daß das Wiensche Geschwindigkeitsfilter das volle Analogon zu einer optischen Zylinderlinse darstellt, da hier der Hauptstrahl ($\alpha' = 0$) unabgelenkt passiert. Alle anderen Felder wirken wie eine Zylinderlinse, kombiniert mit einem Prisma. Aus (18) sieht man, daß das Massenauflösungsvermögen verschwindet und

$$\delta \cdot a = -a_m \cdot \beta_I \tag{18w}$$

wird. Die Ordinate des Bildpunktes erhält man aus (34):

$$b'' = -a_m \beta_1 \left(1 + \frac{f}{l' - g}\right) - b' \frac{f}{l' - g}. \tag{34w}$$

Für den Spezialfall, daß der Objektschlitz am Beginn und sein Bild am Ende des Feldes liegt, erhält man aus der Abbildungsgleichung (31) $g = \pm f$ oder $\cos(L/a_m) = \pm 1$; es muß daher

$$L_a = a_m \cdot n \cdot \pi \quad \text{für } n = 1, 2, 3, \ldots \tag{39w}$$

sein.

Besitzt das Geschwindigkeitsfilter die Länge L_a, so werden sich also Strahlen, die aus einem Punkte am Beginn des Feldes divergieren, am Ende des Feldes wieder vereinigen und divergent auftreten. Besitzt das Geschwindigkeitsfilter eine der dazwischen liegenden Längen

$$L = a_m \cdot \pi \cdot (n - \tfrac{1}{2}),$$

so wird ein Parallelstrahlenbündel maximaler Dicke austreten.

K. T. Bainbridge[1]) verwendet in seinem Massenspektrometer ein Wiensches Geschwindigkeitsfilter und danach ein homogenes Magnetfeld gleicher Stärke. Er beobachtet eine symmetrische Intensitätsverteilung in einer Massenspektrallinie und behauptet, daß dies auf das Fehlen jeglicher Richtungsfokussierung zurückzuführen sei. Seiner Ansicht nach treten die Strahlen untereinander parallel aus den Geschwindigkeitsfilter in das Magnetfeld, schneiden sich nach 90° und verlassen das Feld nach

[1]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **42**, 1, 1932.

180^0, wieder untereinander parallel. Wegen der oben besprochenen Fokussierungswirkung des Geschwindigkeitsfilters wird es zwar einen Satz von Bahnradien a_m im Magnetfeld geben, bei denen dies tatsächlich zutrifft. Es sind dies die Radien $a_m = L/(n - \frac{1}{2})\pi$. Dazwischen gibt es jedoch einen Satz Radien $a_m = L/n\pi$, für die gerade das Gegenteil zutrifft; auf diesen Bahnen findet also divergenter Eintritt in das Magnetfeld und Richtungsfokussierung statt. Die photographische Platte bei der Apparatur von Bainbridge liegt zwischen diesen beiden Extremfällen. Daß trotzdem Linien mit symmetrischer Intensitätsverteilung erhalten werden, liegt offenbar an der geringen Divergenz α' der zu fokussierenden Strahlen. Die völlige Klarstellung der Verhältnisse bei dieser Apparatur würde eine eingehende Untersuchung erfordern, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausginge.

§ 8. Verallgemeinerung der Theorie auf beliebig begrenzte Magnetfelder.

Da elektrische Radialfelder praktisch nur mit radialer Feldbegrenzung hergestellt werden können, wollen wir hier ausschließlich reine homogene Magnetfelder betrachten, die jedoch durch beliebig geformte ebene Polschuhe erzeugt werden können. Auch hier wollen wir von der Krümmung der Polschuhe an der Ein- und Austrittsstelle des Strahles absehen, da diese bei Berücksichtigung von Gliedern erster Ordnung keinen Einfluß auf das Resultat hat, vorausgesetzt, daß der Krümmungsradius groß gegen die Breite des eintretenden Bündels ist. Gegeben sei (Fig. 3) die mittlere Richtung des einfallenden Strahlenbündels $-X'$ und die Richtung der Normalen der Feldbegrenzung n' an der Eintrittsstelle des Mittelstrahles. Es sei $\varepsilon' = \sphericalangle\,(n', X')$ dann positiv, wenn n' im positiven Quadranten der X', Y'-Ebene liegt. Aus (4) läßt sich dann die Bahn des Mittelstrahles sowie dessen Austrittsstelle O'' und Richtung X'' aus dem Magnetfeld bestimmen. Auch an dieser Stelle sei die Normale n'' zur Feldbegrenzung gegeben; $\varepsilon'' = \sphericalangle\,(n'', X'')$ sei positiv, wenn n'' im positiven Quadranten der X'', Y''-Ebene liegt. Mit dem Öffnungswinkel Ω der Feldbegrenzung besteht der Zusammenhang:

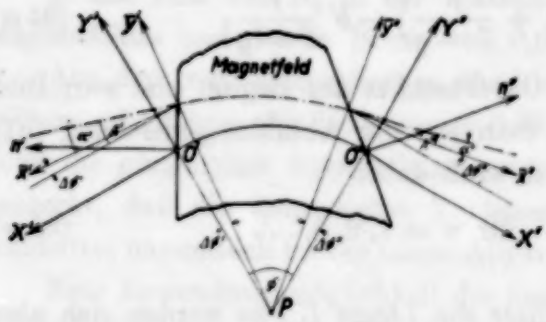


Fig. 3.

$$\Omega = \Phi - \varepsilon' - \varepsilon''. \tag{40}$$

Die Gleichungen (22a) und (22b) spezialisieren sich für ein reines Magnetfeld ($\varkappa = 1$) wie folgt:

$$y_2 = a\left[-\alpha' \sin \Phi + \delta\,(1 - \cos \Phi) + \frac{y_1}{a} \cos \Phi\right], \qquad (22\,\mathrm{a, m})$$

$$\alpha'' = -\alpha' \cos \Phi + \delta \sin \Phi - \frac{y_1}{a} \sin \Phi. \qquad (22\,\mathrm{b, m})$$

Hierbei ist zu beachten, daß α' und α'', der Ableitung gemäß, gegen die Normalen $\bar{x}'$ und $\bar{x}''$ der Radien an der Eintritts- bzw. Austrittsstelle zu zählen ist. Bezeichnen wir mit A' den Winkel eines einfallenden Strahles gegen die X'-Achse und mit A'' den Winkel des abgelenkten Strahles gegen die X''-Achse, so ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \alpha' &= A' - \Delta\Phi' = A' - \frac{y_1}{a} \operatorname{tg} \varepsilon'; \\ \alpha'' &= A'' - \Delta\Phi'' = A'' - \frac{y_2}{a} \operatorname{tg} \varepsilon''. \end{aligned}\right\} \qquad (41)$$

Lautet die Gleichung des eintretenden Strahles

$$Y' = y_1 + A' X', \qquad (5\,\mathrm{a})$$

so erhält man jene des austretenden Strahles durch Substitution von (22a, m), (22b, m) und (41) in $Y'' = y_2 + A'' X''$. Faßt man alle δ enthaltenden Glieder zusammen, und vereinigt die trigonometrischen Funktionen, so erhält man:

$$\begin{aligned} Y'' = &\left(-A'\,a \sin \Phi + y_1 \frac{\cos (\Phi - \varepsilon')}{\cos \varepsilon'}\right) \\ &- X''\left[A' \frac{\cos (\Phi - \varepsilon'')}{\cos \varepsilon''} + \frac{y_1}{a} \frac{\sin (\Phi - \varepsilon' - \varepsilon'')}{\cos \varepsilon' \cos \varepsilon''}\right] \\ &+ \delta\,\{a\,(1 - \cos \Phi) + X''\,[\sin \Phi + \operatorname{tg} \varepsilon''\,(1 - \cos \Phi)]\}. \end{aligned} \qquad (42)$$

Wir betrachten nun wieder ein Strahlenbündel, das von der Stelle $X' = l'$, $Y' = b'$ ausgeht, und suchen jene Stelle $X'' = l''$, $Y'' = b''$, an der, nach Durchlaufen des Feldes, Wiedervereinigung stattfindet. Das Strahlenbündel betritt das Feld an der Stelle $y_1 = b' - A' l'$. Setzt man dies in (42) ein, und beachtet, daß an der Fokussierungsstelle Y'' von a' unabhängig sein muß, so erhält man als Fokussierungsbedingung die Forderung, daß der Koeffizient von A' verschwindet. Dieser lautet:

$$\begin{aligned} &-a \sin \Phi - l' \frac{\cos (\Phi - \varepsilon')}{\cos \varepsilon'} \\ &\quad - l''\left[\frac{\cos (\Phi - \varepsilon'')}{\cos \varepsilon''} - \frac{l'}{a} \frac{\sin (\Phi - \varepsilon' - \varepsilon'')}{\cos \varepsilon' \cos \varepsilon''}\right] = 0. \end{aligned} \qquad (43)$$

Wir versuchen auch diese Gleichung auf die aus der geometrischen Optik bekannte Gestalt $(l' - g') \cdot (l'' - g'') = f' f''$ zu bringen. Durch Vergleich der Konstanten erhält man:

$$l' l'' - g' g'' = a^2 \frac{\sin \Phi \cos \varepsilon' \cos \varepsilon''}{\sin (\Phi - \varepsilon' - \varepsilon'')}; \tag{44}$$

$$g' = a \frac{\cos \varepsilon' \cos (\Phi - \varepsilon'')}{\sin (\Phi - \varepsilon' - \varepsilon'')}; \tag{45'}$$

$$g'' = a \frac{\cos \varepsilon'' \cos (\Phi - \varepsilon')}{\sin (\Phi - \varepsilon' - \varepsilon'')}. \tag{45''}$$

Durch die Gleichungen (45) ist die Lage der Brennpunkte gegeben. Um die Lage der Hauptpunkte und damit die Brennweite zu finden, benutzen wir wieder die Eigenschaft, daß die Lateralvergrößerung verschwindet: $b'' = b'$ für $l' = h'$ und $l'' = h''$. Aus (42) und (43) folgt für $\delta = 0$:

$$b'' = b' \frac{\cos (\Phi - \varepsilon')}{\cos \varepsilon'} - l'' \frac{b'}{a} \frac{\sin (\Phi - \varepsilon' - \varepsilon'')}{\cos \varepsilon' \cos \varepsilon''}.$$

Also erhält man:

$$h'' = a \frac{\cos \varepsilon'' \cos (\Phi - \varepsilon') - \cos \varepsilon' \cos \varepsilon''}{\sin (\Phi - \varepsilon' - \varepsilon'')}. \tag{46''}$$

Die Lage des zweiten Hauptpunktes findet man leicht durch die Überlegung, daß der Strahlenweg umkehrbar sein muß. Es können daher Größen mit einem Strich und solche mit zwei Strichen vertauscht werden. Wir erhalten:

$$h' = a \frac{\cos \varepsilon' \cos (\Phi - \varepsilon'') - \cos \varepsilon' \cos \varepsilon''}{\sin (\Phi - \varepsilon' - \varepsilon'')}. \tag{46'}$$

Die Brennweite ergibt sich aus den Gleichungen: $f' = g' - h'$; $f'' = g'' - h''$. Man findet, daß $f' = f'' = f$ ist, wobei man für f die Gleichung erhält:

$$f = a \frac{\cos \varepsilon' \cos \varepsilon''}{\sin (\Phi - \varepsilon' - \varepsilon'')}. \tag{47}$$

Die Abbildungsgleichung in diesem allgemeinen Fall lautet also:

$$(l' - g') \cdot (l'' - g'') = f^2, \tag{48}$$

oder

$$1/(l' - h') + 1/(l'' - h'') = 1/f. \tag{49}$$

Auch hier fallen die Knotenpunkte mit den Hauptpunkten zusammen, da vordere und hintere Brennweite einander gleich sind.

Wir betrachten noch die Abbildung durch Strahlen, für die δ ungleich Null ist. In diesem Falle hat man noch das dritte Glied der Gleichung (42) zu berücksichtigen. Unter Verwendung von (45″) und (47) erhält man:

$$b'' = b' \frac{g'' - l''}{f} + \delta \{a(1 - \cos \Phi) + l'' [\sin \Phi + \operatorname{tg} \varepsilon'' (1 - \cos \Phi)]\}, \quad (50'')$$

oder, da einfach und doppelt gestrichene Größen vertauscht werden können:

$$b' = b'' \frac{g' - l'}{f} + \delta \{a(1 - \cos \Phi) + l' [\sin \Phi + \operatorname{tg} \varepsilon' (1 - \cos \Phi)]\}. \quad (50')$$

Besonderes Interesse verdient der Fall, daß von verschiedenen Objektpunkten b' Strahlen verschiedener Geschwindigkeit austreten, jedoch derart, daß alle an der Stelle $b'' = 0$ vereinigt werden. Die Bedingung fu diese *Geschwindigkeitsfokussierung* lautet demnach:

$$b' = \delta \{a(1 - \cos \Phi) + l' [\sin \Phi + \operatorname{tg} \varepsilon' (1 - \cos \Phi)]\}. \quad (51)$$

Hieraus folgt unter Beachtung von (18 m) und (6), daß die Ordinate des Objektes proportional der Geschwindigkeitsabweichung sein muß. Dies ist praktisch dadurch zu erreichen, daß als Objekt das Bild eines Schlitzes verwendet wird, das durch ein anderes elektromagnetisches Feld entworfen wird; denn die Ordinate dieses Bildes ist ebenfalls, wie aus Gleichung (27) ersichtlich ist, der Geschwindigkeitsabweichung proportional. Stimmen beide Proportionalitätskonstanten überein, so findet nach dem zweiten Feld Geschwindigkeitsfokussierung statt.

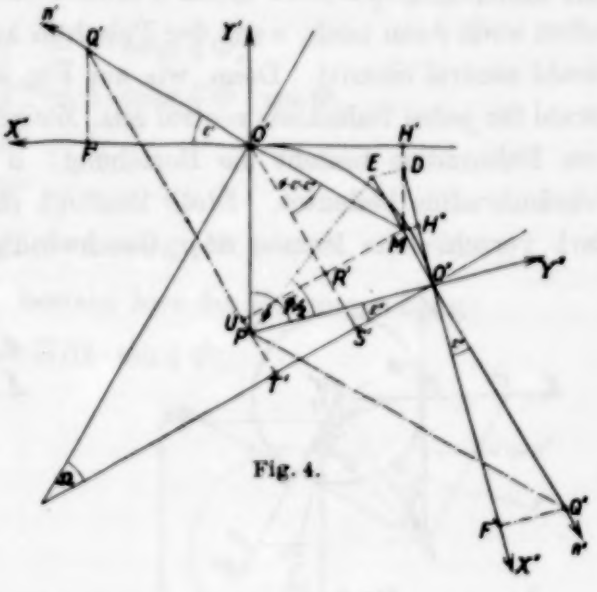


Fig. 4.

Am Schlusse dieses Paragraphen sei an Hand von Fig. 4 noch ein konstruktives Verfahren zur Bestimmung der Kardinalpunkte beschrieben. Alle gegebenen Linien (X', Y', X'', Y'', n', n'') wurden voll gezeichnet. Alle zur Konstruktion erforderlichen Linien wurden strichpunktiert und alle zur methematischen Begründung dienenden Linien wurden strichliert.

Gang der Konstruktion. Zunächst bestimme man M, den Schnittpunkt von n' und n''; die Projektion von M auf X' bzw. X'' liefert H' bzw. H''.

Sodann bestimme man P, den Schnittpunkt von Y' und Y''. Da P der Mittelpunkt der Kreisbahn O', O'' sein soll, muß die Angabe die Bedingung $PO' = PO''$ befriedigen. Man zeichnet sodann PQ' parallel zu n'' und PQ'' parallel zu n'. Die Projektion von Q' auf X' bzw. von Q'' auf X'' liefert die Brennpunkte F' bzw. F''.

Beweis: $PO' = PO'' = a$;

$$R'M = S'O'' = T'O' - T'S' = a \cdot \cos \varepsilon'' - a \cdot \cos (\Phi - \varepsilon'');$$

$$O'M = R'M/\sin (\Phi - \varepsilon' - \varepsilon''); \quad O'H' = O'M \cdot \cos \varepsilon' = -h'.$$

Daraus ergibt sich Übereinstimmung mit Gleichung (46′); Gleichung (46″) wird analog verifiziert.

$$U'M = T'O'' = a \cdot \cos \varepsilon''; \quad Q'M = U'M/\sin (\Phi - \varepsilon' - \varepsilon'');$$

$$H'F = Q'M \cdot \cos \varepsilon' = f.$$

Man sieht die Übereinstimmung mit Gleichung (47).

§ 9. Anwendung auf einige praktische vorkommende Polschuhformen.

A. Sektorförmige Begrenzung mit $\varepsilon' = \varepsilon'' = 0$. Die Formeln (45), (46) und (47) gehen über in die Formeln (26 m), (28 m) und (30 m). Diese gelten auch dann noch, wenn der Polschuh kreisförmig begrenzt ist und der Strahl zentral eintritt. Denn, wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, tritt dann der Strahl für jeden Bahnkreis zentral aus. Zwischen dem Ablekungswinkel und dem Bahnradius besteht die Beziehung: $a = R \cdot \operatorname{cotg} \frac{1}{2} \Phi$, wobei R den Polschuhradius bedeutet. Diese benötigt man, wenn man die Bilder für stark verschiedene Massen oder Geschwindigkeiten berechnen will.

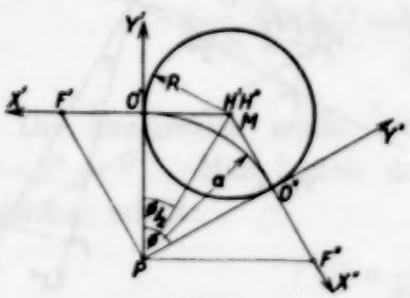


Fig. 5.

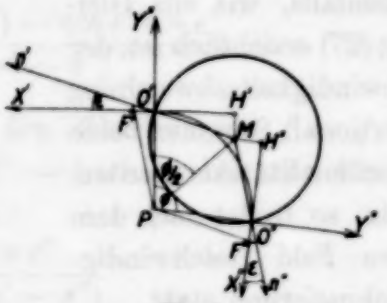


Fig. 6.

B. Schräger Eintritt in einen kreisförmigen Polschuh. Dies ist eine Verallgemeinerung des obigen Falles. Wie aus Fig. 6 hervorgeht, ist hier aus Symmetriegründen $\varepsilon' = \varepsilon'' = \varepsilon$. Es liegen daher auch die vorderen und hinteren Kardinalpunkte symmetrisch zum Feld. Aus Gleichung (45′) oder (45″) folgt:

$$g = a \frac{\cos \varepsilon \cos (\Phi - \varepsilon)}{\sin (\Phi - 2\varepsilon)}.$$

Ebenso aus Gleichung (46′) oder (46″):

$$h = a \frac{\cos\varepsilon \cdot [\cos(\Phi - \varepsilon) - \cos\varepsilon]}{\sin(\Phi - 2\varepsilon)}$$

und schließlich aus Gleichung (47):

$$f = a \frac{\cos^2\varepsilon}{\sin(\Phi - 2\varepsilon)}.$$

(Dieselben Gleichungen gelten auch für beliebige Feldbegrenzungen, wenn Ein- und Austrittswinkel einander gleich sind. Für Strahlen mit verschiedenen Bahnradien erfüllt jedoch nur der kreisförmige Polschuh durchwegs diese Bedingung.) Wie aus Dreieck $PO'M$ folgt, besteht hier der Zusammenhang:

$$a = R\left(\cos\varepsilon \operatorname{cotg}\frac{\Phi}{2} + \sin\varepsilon\right) = R\frac{\cos\left(\frac{\Phi}{2} - \varepsilon\right)}{\sin\frac{\Phi}{2}}.$$

C. Halbkreisförmige Polschuhbegrenzung mit zentralem, senkrechtem Eintritt. Wie aus Fig. 7 folgt, ist hier $\varepsilon' = 0$ und $\varepsilon'' = \Phi \cdot \frac{1}{2}$. Man erhält aus:

$$(45') \ldots g' = a \cdot \operatorname{cotg}\tfrac{1}{2}\Phi,$$
$$(45'') \ldots g'' = a \cdot \operatorname{cotg}\tfrac{1}{2}\Phi \cdot \cos\Phi,$$
$$(46') \ldots h' = 0,$$
$$(46'') \ldots h'' = -a \cdot \sin\Phi,$$
$$(47) \ldots f = a \cdot \operatorname{cotg}\tfrac{1}{2}\Phi.$$

Wie aus Dreieck PMO'' folgt, besteht hier der Zusammenhang:

$$a = R/(2 \cdot \sin\tfrac{1}{2}\Phi).$$

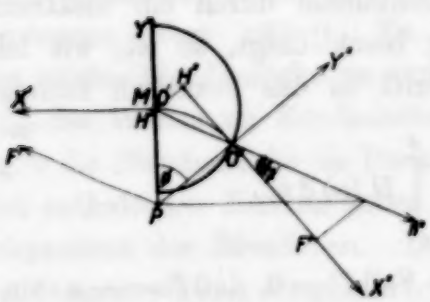


Fig. 7.

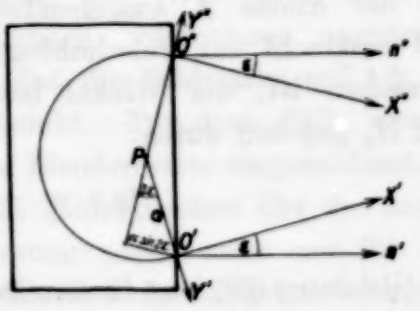


Fig. 8.

D. Eintritts- und Austrittsebene fallen zusammen. Wie aus Fig. 8 ersichtlich, ist hier $\varepsilon' = \varepsilon'' = \varepsilon$. Da $\Omega = 180^0$, folgt aus Gleichung (40): $\Phi - \varepsilon' - \varepsilon'' = \pi$. Für diesen Spezialfall versagen die Gleichungen (45), (46) und (47), da der Nenner verschwindet. Um die Abbildung zu erhalten,

muß auf Gleichung (43) zurückgegangen werden. Diese vereinfacht sich für diesen Spezialfall zu:

$$a \cdot \sin 2\varepsilon + l' + l'' = 0. \tag{52}$$

Diese Gleichung erinnert an eine Spiegelung in der Strahlenoptik. Es sind jedoch hier die Verhältnisse komplizierter, da der reflektierte Strahl auch eine Parallelverschiebung erleidet, die von der Masse und Geschwindigkeit der Strahlen abhängig ist.

§ 10. Einfluß der Streufelder.

Die bisher entwickelte Theorie besitzt noch einen Schönheitsfehler: Es ist prinzipiell praktisch unmöglich, Felder herzustellen, die abrupt aufhören. Streng genommen wird daher stets das Feld erstens in den Raum I und II (Fig. 1) übergreifen und zweitens im Raum III nicht von φ unabhängig sein, sondern gegen den Rand zu abnehmen. Diese Tatsache würde den praktischen Wert der bisherigen Rechnungen in Frage stellen. Tatsächlich ist es jedoch meist möglich, die Streufelder klein zu halten, so daß die durch sie verursachten Störungen gering sind. Im Falle eines reinen magnetischen und reinen elektrischen Feldes sollen die Verhältnisse näher untersucht werden.

A. Magnetisches Feld. Der Einfluß des Streufeldes wurde für ein eben begrenztes Magnetfeld erstmalig von A. J. Dempster[1]) untersucht. Es soll gezeigt werden, wie sich die Rechnungen von Dempster in die hier entwickelte allgemeine Theorie einbauen lassen. In der Praxis wird es immer möglich sein, durch geeignete Abschirmungen das Streufeld auf so kleinen Raum zusammen zu drängen, daß nur die Richtungsablenkung, nicht aber die Verschiebung des Strahles berücksichtigt werden braucht. Wird ein von der Anode A ausgehendes Strahlenbündel durch ein elektrisches Feld senkrecht zur Polschuhbegrenzung beschleunigt, so ist, wie leicht einzusehen ist, der Winkel beim Eintritt in das praktisch homogene Feld H_0 gegeben durch:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = -\frac{1}{a H_0} \cdot \int_0^A H(n)\, \mathrm{d}\, n.$$

Aus Gleichung (52) folgt für den Dempster-Fall $l'' = 0$, daß $l' = -a \cdot \sin 2\varepsilon$ sein muß. Der erforderliche senkrechte Abstand b des Schlitzes vom homogenen Feldbeginn wird gegeben sein durch:

$$b = l' \cos \varepsilon = -2a \operatorname{tg} \varepsilon \cdot (1 + \operatorname{tg}^2 \varepsilon)^{-3/2}.$$

[1]) Vgl. A. J. Dempster, Phys. Rev., a. a. O., der an Stelle von $\varepsilon' \cdots -\gamma$, $n \cdots -x$ und $a \cdots r_0$ einführt.

Für kleine Werte von ε (und nur für solche ist die Integraldarstellung von tg ε richtig), geht diese Formel in jene von Dempster über:

$$b = \frac{2}{H_0} \int_0^A H(n)\, \mathrm{d}\, n.$$

Durch die Vorversetzung des Schlitzes um die Distanz b bleibt trotz Vorhandenseins des Streufeldes die Fokussierung erhalten. Eine ähnliche Überlegung ist auch in den anderen praktisch vorkommenden Fällen möglich.

B. Elektrisches Feld. Es wurde das Feld am Rande eines Kondensators, der von einer Blende begrenzt ist, berechnet. Es wurde untersucht, welchen Abstand die Blende vom Kondensator haben muß, damit die ablenkende Wirkung dieses tatsächlich realisierbaren Feldes gleich ist jener eines Idealkondensators, dessen Feldstärke innerhalb der Kondensatorplatten konstant und außerhalb derselben gleich Null ist. Das Ergebnis dieser im Druck befindlichen Untersuchung sei hier an Hand der maßstäblichen Fig. 9 vorweggenommen. Je nach der Weite der Blende im Verhältnis zum Kondensatorplattenabstand ergibt sich ein verschiedener Blendenabstand; bei festgehaltenem Kondensatorplattenabstand muß der Eckpunkt der Blende auf der eingezeichneten Kurve k liegen. Der Rechnung wurde zwar unendliche Blendendicke und Kondensatorlänge zugrunde gelegt, doch hat dies auf die praktische Anwendbarkeit dieses Ergebnisses keinen Einfluß, da sich die Feldstärke beiderseits sehr rasch exponentiell dem Wert Null bzw. dem konstanten Wert nähert. Es ist praktisch vollkommen ausreichend, eine solche Blendendicke zu verlangen, daß die Feldstärke auf 1% oder $1‰$ des Wertes im Kondensator herabsinkt. Für diese Fälle wurde in Fig. 9 die Blendendicke als Funktion der Blendenweite eingezeichnet. Die dort enthaltenen Kurven geben also den geometrischen Ort des anderen Eckpunktes der Blende an. Die Rechnung wurde zwar nur für ebene Kondensatorplatten ausgeführt, doch läßt sich das Ergebnis sinngemäß auch auf elektrische Radialfelder anwenden, wenn nur der Plattenabstand klein gegen den Radius ist. Der Öffnungswinkel Φ des Feldes ist dann die Winkellänge der Kondensatorplatten und nicht jene der Blenden. Eine geringe Neigung der Blenden würde nur einen Fehler höherer Ordnung verursachen.

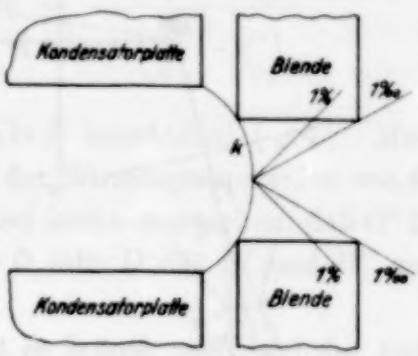


Fig. 9.

§ 11. Welcher der beiden zur Strahlbegrenzung erforderlichen Kollimatorschlitze ist der Abbildung zugrunde zu legen und welches ist die günstigste Anordnung der Schlitze?

Die Beantwortung dieser Frage richtet sich nach dem Zweck der Anordnung.

A. Bestmögliche Vereinigung eines Strahlenbündels von Teilchen gleicher Masse und Geschwindigkeit (Abbildung). Für die Form eines durch zwei Schlitze S_1' und S_2' (siehe Fig. 10) ausgeblendeten Strahlenbündels sind zwei

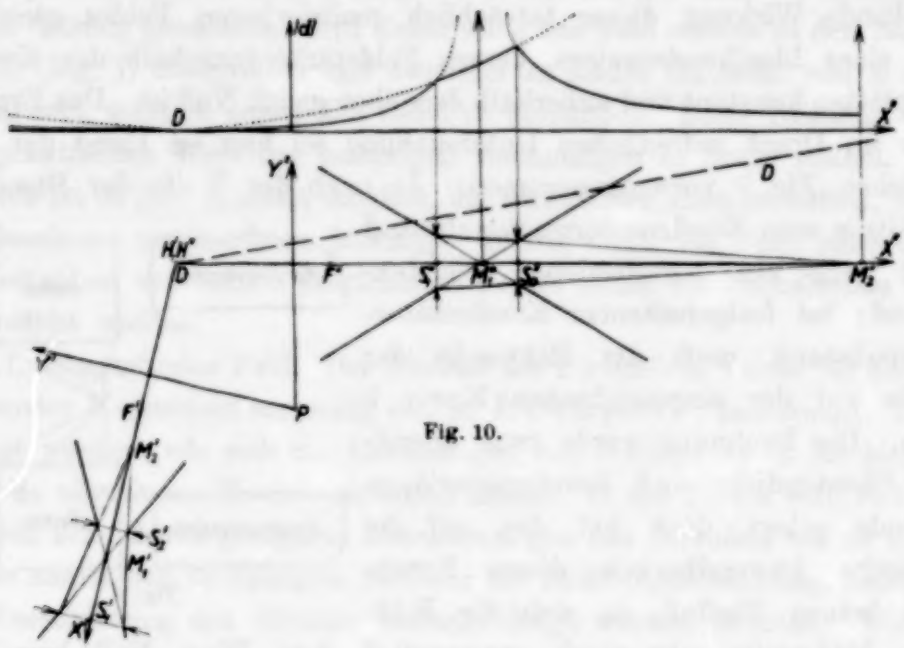


Fig. 10.

Punkte M_1' und M_2' maßgebend. Das Bild dieses Strahlenbündels ist wieder ein Strahlenbündel, das durch die Bilder S_1'', S_2'' der Schlitze ausgeblendet gedacht werden kann. Das Bündel ist daher bei S_2'' oder S_2'' am engsten, je nachdem das Bild von S_1' kleiner oder größer ist als das Bild von S_2'. Eine elementare Überlegung liefert die Regel: Liegt der vordere Brennpunkt F' außerhalb (innerhalb) der Strecke M_1', M_2', so ist beim Bild des innerhalb (außerhalb) M_1', M_2' liegenden Schlitzes das Bündel am engsten; dieser ist der Rechnung zugrunde zu legen. Es muß also immer zwischen dem abzubildenden Schlitz und dem Brennpunkt einer der Punkte M_1' oder M_2' liegen. Fällt F' mit M_1' oder M_2' zusammen, so liegt M_1'' oder M_2'' im Unendlichen und es ist gleichgültig, mit welchem Schlitz gerechnet wird.

B. Bestmögliche Zerlegung eines heterogenen Strahlenbündels (größte reduzierte Auflösung). Als Auflösung D bezeichnen wir den Koeffizienten von δ in den Gleichungen (27) bzw. (50″). Wir finden:

$$D = a\,(1 - \cos \varkappa \Phi) + l'' \varkappa \sin \varkappa \Phi$$

bzw.

$$D = a\,(1 - \cos \Phi) + l' [\sin \Phi + \operatorname{tg} \varepsilon''\,(1 - \cos \Phi)].$$

Wir sehen, daß in beiden Fällen D eine lineare Funktion von l'' ist; die Nullstelle von D bezeichnen wir mit l_0''. Im ersten Falle finden wir aus (28):

$$l_0'' = -\frac{a\,(1 - \cos \varkappa \Phi)}{\varkappa \sin \varkappa \Phi} = h.$$

In diesem Falle befindet sich also die Nullstelle von D (wir wollen sie im folgenden kurz Punkt D nennen) im zweiten Hauptpunkt. Im zweiten Falle erhalten wir:

$$l_0'' = \frac{-a\,(1 - \cos \Phi)}{\sin \Phi + \operatorname{tg} \varepsilon''(1 - \cos \Phi)} = -\frac{a \sin \dfrac{\Phi}{2} \cos \varepsilon''}{\cos\left(\dfrac{\Phi}{2} - \varepsilon''\right)}.$$

In Fig. 4 wurde nach dieser Gleichung Punkt D konstruiert (...). Man bestimmt hierzu zuerst den Schnittpunkt E der Winkelsymmetralen von Φ mit n'' und projiziert sodann E auf X''; es ist leicht einzusehen, daß $O''D = -l_0''$ ist. Für den Spezialfall $\varepsilon' = \varepsilon'' = 0$ fällt D mit H' und H'' zusammen.

Bei der praktischen Anwendung kommt es jedoch nicht auf die Auflösung D selbst an, sondern auf ihr Verhältnis zur Strahlbreite, das wir kurz die reduzierte Auflösung d bezeichnen wollen. Diese ist also stückweise proportional einem Ausdruck der Form: $(l'' - l_0'') : (l'' - l_{M''}'')$. In Fig. 10 ist d als Funktion von l'' zu sehen. Eine elementare Überlegung zeigt, daß das Maximum von d, falls überhaupt ein solches vorhanden ist, bei einem der Blendenbilder liegt, und zwar bei jenem Blendenbild, das von der Nullstelle D gerade durch *einen* der Punkte M_1'' oder M_2'' getrennt wird. An dieser Stelle ist also der eigentliche Filterschlitz anzubringen.

Es sei noch die Frage untersucht, welche Schlitzanordnung die günstigste ist. Auch hier wird es praktisch darauf ankommen, daß die reduzierte Auflösung d möglichst groß ist. Dies ist dann der Fall, wenn das Feld ein möglichst stark verkleinertes Bild des Schlitzes entwirft. Hierzu muß, wie aus (34) und (50′) für $\delta = 0$ sofort ersichtlich ist, l' möglichst groß und $l'' \doteq g''$ sein.

Es ist noch von Interesse, welcher Öffnungswinkel Φ, bei festgehaltenem l', am günstigsten ist. Hierzu müssen wir d als Funktion von l' und Φ ableiten; zu diesem Zweck vertausche man in (27) die einfach und doppelt gestrichenen Größen, wobei sich ergibt:

$$b' = \delta a \left[(1 - \cos \varkappa \Phi) + \frac{l'}{a} \varkappa \sin \varkappa \Phi\right] - b'' \left[\frac{l'}{a} \varkappa \sin \varkappa \Phi - \cos \varkappa \Phi\right].$$

Bezeichnet man die Objektschlitzbreite mit y_0', so erhält man die reduzierte Auflösung:

$$d = \frac{a}{y_0'} \left[(1 - \cos \varkappa \Phi) + \frac{l'}{a} \varkappa \sin \varkappa \Phi\right].$$

Das Maximum von d erhält man aus:

$$\frac{\mathrm{d}\, d}{\mathrm{d}\, \Phi} = \frac{\varkappa a}{y_0'} \left[\sin \varkappa \Phi + \frac{l'}{a} \varkappa \cos \varkappa \Phi\right] = 0; \quad l' = -\frac{a}{\varkappa} \operatorname{tg} \varkappa \Phi.$$

Aus (25) findet man, daß dann $l'' = 0$ sein muß. Es sollen sich also die Kollimatorschlitze in möglichst großer Distanz vor dem Feld befinden, dessen Öffnungswinkel aus der obigen Gleichung berechnet, nur wenig größer als $\pi/2\, k$ ist; der Filterschlitz befindet sich dann am Ende des Feldes.

Für ein Magnetfeld beliebiger Polschuhform findet man analog aus (50'):

$$d = \frac{a}{y_0'} \left\{(1 - \cos \Phi) + \frac{l'}{a} [\sin \Phi + \operatorname{tg} \varepsilon' (1 - \cos \Phi)]\right\}.$$

Bei konstantem l' wird d ein Maximum für

$$\frac{\mathrm{d}\, d}{\mathrm{d}\, \Phi} = \frac{a}{y_0'} \left\{\sin \Phi + \frac{l'}{a} [\cos \Phi + \operatorname{tg} \varepsilon' \sin \Phi]\right\} = 0$$

bzw.

$$l' = -\frac{a}{\operatorname{tg} \varepsilon' + \operatorname{cotg} \Phi}.$$

Aus (43) folgt, daß dann $l'' = 0$ ist; macht man l' sehr groß, so wird $\Phi - \varepsilon' = \frac{1}{2} \pi$. Aus der Gleichung für d ist ersichtlich, daß d für $\varepsilon \doteq \pi/2$ sehr groß wird. Maximalste Auflösung wäre also durch streifenden Eintritt eines Strahls in ein Magnetfeld zu erreichen, in dem der Strahl um 180° abgelenkt wird. Praktisch wird dies jedoch, wegen des Streufeldes, nur schwer realisierbar sein.

Zusammenfassung.

Es wird die Bahn von Teilchen beliebiger Anfangsbedingungen in einer Kombination eines radialen elektrischen und dazu senkrechten homogenen magnetischen Feldes untersucht und gezeigt, daß Strahlen, die von einem

beliebigen Objektpunkt ausgehen, nach Durchlaufen des Feldes in einem Bildpunkt vereinigt werden. Die Gesetzmäßigkeiten dieser Abbildung sind die gleichen wie in der Optik der Zylinderlinsen. Es werden Formeln zur Berechnung der Lage der Haupt- und Brennpunkte abgeleitet; auch eine Konstruktion der Kardinalpunkte aus der geometrischen Feldanordnung wird angegeben. Ferner wird untersucht, welches die zur Erreichung größter Auflösung günstigste Schlitzanordnung ist. Alle bisher bekannten derartigen Feldkombinationen sind in dieser allgemeinen Theorie als Spezialfall enthalten. Schließlich werden die Ergebnisse angewandt auf die Theorie der Massenspektrometer von Aston, Bainbridge und Dempster, sowie Bartky und Dempster.

Ein zweiter Teil mit der Berechnung der aplanatischen Flächen wird folgen.

Die Anregung zu dieser Arbeit, für die ich Herrn Dr. J. Mattauch danke, gab eine Idee von ihm zu einem Massenspektrographen mit Richtungs- und Geschwindigkeitsfokussierung, die in einer folgenden Arbeit behandelt wird.

Auch der österreichisch-deutschen Wissenschaftshilfe, durch deren Unterstützung mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht wurde, sei hier wärmstens gedankt.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

Photographie der zweiten Oberschwingung des HCl bei 1,19 μ mit großer Dispersion.

Von **G. Herzberg** und **J. W. T. Spinks** in Darmstadt.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. April 1934.)

Mit Hilfe der neuen Agfa-Infrarot-Platten gelingt es, die zweite Oberschwingung von HCl mit der großen Dispersion eines 3 m-Gitters aufzunehmen. Die Bande erstreckt sich von 11800 bis 12250 Å. Die genaue Ausmessung ergibt eine Verbesserung der Molekülkonstanten des HCl. Die Bestimmung der Isotopieverschiebung zwischen den Linien von HCl^{35} und HCl^{37} ist mit großer Genauigkeit möglich und ergibt, daß die von Aston angegebenen Massendefekte der Kerne Cl^{35} und Cl^{37} relativ zueinander genauer sind, als von ihm selbst angenommen wurde.

A. Einleitung.

In den letzten Jahren sind, insbesondere von Mecke und seinen Mitarbeitern, die Oberschwingungen einer Reihe von mehratomigen Molekülen im kurzwelligen photographisch zugänglichen Ultrarot mit großer Dispersion untersucht worden. Merkwürdigerweise ist aber bisher noch kein Rotationsschwingungsspektrum eines zweiatomigen Moleküls photographisch aufgenommen worden[1]). Gelegentlich anderer Untersuchungen im *nahen* Ultrarot, mit denen wir beschäftigt sind, hielten wir es daher für der Mühe wert, das Rotationsschwingungsspektrum von HCl zu untersuchen, obwohl es im *langwelligen* Ultrarot zu den bestuntersuchten Molekülen gehört. Mit Hilfe der neuesten Agfa-Infrarot-Platten konnten wir dabei den photographisch zugänglichen Bereich gegenüber früheren Arbeiten merklich ausdehnen.

B. Die Aufnahmen.

Wir benutzten für die Versuche eine Glasröhre von 1,8 m Länge, durch die das Licht einer W-Bogenlampe zweimal hindurchging und die mit 1 Atm. HCl gefüllt wurde. Die Aufnahmen erfolgten mit dem 3 m-Gitter des Darmstädter Instituts. Es gelang uns nicht, mit der Schichtdicke von 3,6 m die *dritte* Oberschwingung des HCl, die bei 9150 Å zu erwarten und bisher noch nicht beobachtet ist, zu erhalten, auch nicht in der zweiten Ordnung mit einer Spaltweite von 0,02 mm[2]). Dagegen

---

[1]) Die sehr elegante Methode von M. Czerny, ZS. f. Phys. **53**, 1, 1929, stellt ja ein prinzipiell ganz anderes Verfahren dar und gehört nicht hierher. — [2]) Bei sehr scharfen Absorptionslinien ist ja bekanntlich ein möglichst großes Auflösungsvermögen für eine Beobachtung notwendig.

erhielten wir mit den neuen Agfa-Infrarot-Platten, deren Empfindlichkeitsmaximum bei 10600 Å liegt, leicht die zweite Oberschwingung von HCl, die sich von 11800 bis 12250 Å erstreckt. Sie ist mit ganz geringer Dispersion früher schon einmal mit den üblichen Ultrarotmethoden von Schaefer und Thomas[1]) als schwaches Maximum bei 1,19 μ beobachtet worden.

In Fig. 1 ist eine der erhaltenen Aufnahmen wiedergegeben (Vergrößerung nur 1,8 fach), auf der die weitgetrennten Zweige von HCl^{35} und HCl^{37} ohne weiteres zu erkennen sind. Sie ist in erster Ordnung mit einer Spaltweite von 0,05 mm aufgenommen, bei einer Belichtungszeit von 44 Std. Wegen der großen Ausdehnung der Bande und infolge des raschen Empfindlichkeitsabfalls der Platten in diesem Gebiet ist die Schwärzung der Originalplatte im kurzwelligen Teil sehr viel stärker als im langwelligen, was bei der Reproduktion durch geeignetes Abdecken ausgeglichen wurde. Im kurzwelligen Teil (11800 Å) war eine Belichtungszeit von wenigen Stunden ausreichend.

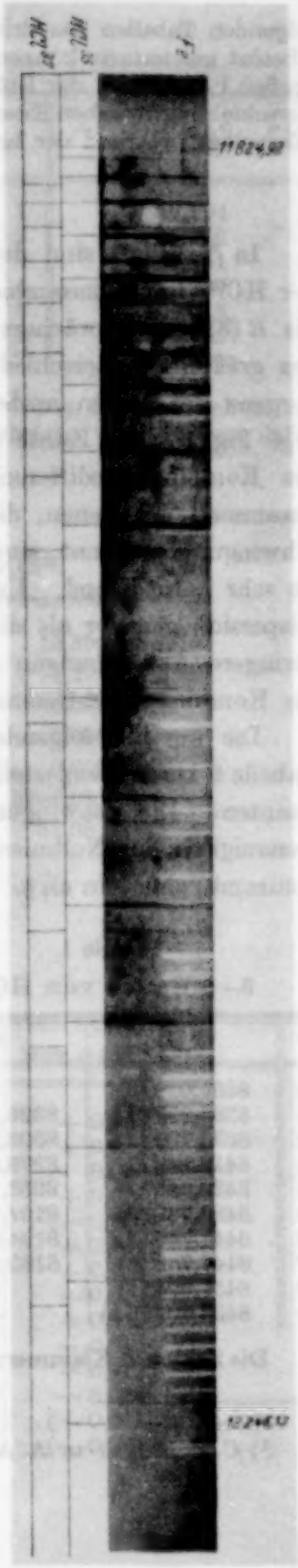


Fig. 1. Zweite Oberschwingung von HCl (1,8 fach vergrößert [2]).

Die Wellenlängenbestimmung erfolgte in der üblichen Weise unter Benutzung von Eisenlinien dritter Ordnung. Bei der Umrechnung auf Wellenzahlen wurde für die Korrektion der λ_{Luft} auf λ_{vac} die in Kaysers „Tabelle der Schwingungszahlen" angegebene Formel von Meggers und Peters benutzt. Die relative Genauigkeit der Messungen dürfte $\pm$ 0,02 cm^{-1} betragen und höchstens bei den wenigen ganz schwachen Linien geringer sein. Um Aufrundungsfehler zu vermeiden, ist daher in den

[1]) Cl. Schaefer u. M. Thomas, ZS. f. Phys. **12**, 330, 1922. — [2]) Die beiden letzten schwachen Linien rechts sind leider ohne unseren Willen retuschiert. Ohnedies würden sie auf der Reproduktion nicht so gut zu erkennen sein.

folgenden Tabellen die dritte Stelle nach dem Komma noch mit angegeben. Absolut genommen können die Wellenzahlen noch um einen verhältnismäßig großen Betrag von der Größenordnung 0,1 cm^{-1} insgesamt falsch sein, da eine Verschiebung zwischen Eisenbogen und HCl-Spektrum (z. B. durch Temperaturinkonstanz während der langen Belichtungszeit) nicht ausgeschlossen ist.

C. Analyse.

In Tabelle 1 sind die Messungen der HCl^{35}-Linien, in Tabelle 2 die der HCl^{37}-Linien zusammengestellt. Bei HCl^{35} ist der intensivere R-Zweig bis $R(9)$, der schwächere P-Zweig bis $P(7)$ beobachtet worden. Wegen des größeren Unterschiedes zwischen B' und B'' ist eine stärkere Konvergenz der Linien vorhanden als bei den Banden weiter im Ultrarot (vgl. Fig. 1). Die Kante würde schon bei $R(10)$ liegen. In Tabelle 3 sind die Kombinationsdifferenzen für den Grundzustand $v = 0$ von HCl^{35} zusammen mit denen, die aus der Grundschwingung und ersten Oberschwingung bekannt sind[1]), zusammengestellt. Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend. Unsere Werte sind wegen der größeren benutzten Dispersion genauer als die früheren Werte. Dementsprechend zeigen sie geringere Abweichungen von einem glatten Verlauf. Tabelle 4 enthält die Kombinationsdifferenzen für den oberen Zustand $v = 3$.

Die aus den folgenden Zahlen erhaltenen Molekülkonstanten sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Sie dürften genauer sein als die bisher bekannten. Die Schwingungsniveaus lassen sich, wenn man die absolute Genauigkeit der Nullinien der beobachteten Banden nur zu $\pm 0{,}15$ cm^{-1} annimmt, ohne ein $\omega_e y_e$ darstellen.

Tabelle 1.

3—0-Bande von HCl^{35}.

J	$R(J)$	$P(J)$
0	8366,020 (3)	—
1	8383,297 (5)	8326,103 (2)
2	8398,700 (6)	8303,394 (4)
3	8412,247 (7)	8278,986 (4)
4	8423,965 (7)	8252,706 (3)
5	8433,753 (6)	8224,740 (2)
6	8441,766 (4)	8194,971 (1)
7	8447,752 (4)	8163,613 (0)
8	8451,994 (1)	—
9	8454,402 (0 b)	—

Tabelle 2.

3—0-Bande von HCl^{37}.

J	$R(J)$	$P(J)$
0	8360,165 (0)	—
1	8377,375 (1)	8320,436 (00)
2	8392,788 (2)	8297,566 (0,5)
3	8406,299 (2)	8273,243 (0,5)
4	8418,021 (1,5)	8247,008 (0)
5	8427,855 (1)	8219,066 (0)
6	8435,814 (1)	—
7	8441,766 (ü)	—
8	8446,229 (0)	—

Die Zahlen in Klammern sind geschätzte Intensitäten. ü bedeutet überlagert.

[1]) C. F. Meyer u. A. A. Levin, Phys. Rev. **34**, 44, 1929.

Tabelle 3.

$\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1)$ $(v=0)$.

J	Herzberg u. Spinks 3–0 Bande	Meyer u. Levin 1–0 Bande	Meyer u. Levin 2–0 Bande
1	62,626	62,69	63,00
2	104,311	104,29	104,16
3	145,994	146,03	146,04
4	187,507	187,45	187,61
5	228,994	228,87	228,84
6	(270,140)	270,03	270,53

Tabelle 4.

J	$\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J)$ $(v=3)$
1	57,194
2	95,306
3	133,261
4	171,259
5	209,013
6	246,795
7	(284,139)

Die eingeklammerten Zahlen sind unter Benutzung der sehr schwachen Linie $P(7)$, die sicher viel ungenauer ist als die übrigen, gebildet und daher bei der Konstantenberechnung nicht berücksichtigt.

Tabelle 5.

Molekülkonstanten von HCl^{35}.

B_0	10,439 96 cm^{-1}	B_e	10,590 90 cm^{-1}
B_1	10,129 5	r_e	1,271 7 Å
B_2	9,844 1	α	0,301 88 cm^{-1}
B_3	9,534 32	D_e	0,000 532
D_0	0,000 530	β	0,000 004
D_3	0,000 518	ω_e	2989,00
$\nu_0(1-0)$	2885,88	$\omega_e x_e$	51,65
$\nu_0(2-0)$	5667,96		
$\nu_0(3-0)$	8347,20		

Tabelle 6.

Isotopieeffekt.

	$(\nu^j - \nu)_{beob.}$ cm^{-1}	$(\nu^j - \nu)_{ber.}$ cm^{-1}	beob. – ber. cm^{-1}
$P(5)$	– 5,668	– 5,645	+ 0,023
$P(4)$	– 5,717	– 5,693	+ 0,024
$P(3)$	– 5,717	– 5,736	– 0,019
$P(2)$	– 5,854	– 5,776	+ 0,078
$P(1)$	– 5,661	– 5,811	(– 0,150)
$R(0)$	– 5,874	– 5,870	+ 0,004
$R(1)$	– 5,908	– 5,893	+ 0,015
$R(2)$	– 5,900	– 5,912	– 0,012
$R(3)$	– 5,949	– 5,927	+ 0,022
$R(4)$	– 5,926	– 5,937	– 0,011
$R(5)$	– 5,921	– 5,943	– 0,022
$R(6)$	– 5,911	– 5,945	– 0,024
$R(7)$	– 6,014 ü	– 5,943	(+ 0,071)
$R(8)$	– 5,704	– 5,935	(– 0,231)

D. Isotopieeffekt.

Die Größe der Isotopieverschiebung von etwa 6 cm^{-1} und die relativ große Frequenzgenauigkeit im Ultrarot erlauben, das Massenverhältnis von Cl^{35} und Cl^{37} mit erheblicher Genauigkeit zu prüfen. Es handelt sich im wesentlichen um einen Schwingungs-Isotopieeffekt, der jedoch überlagert ist durch den wesentlich geringeren Rotations-Isotopieeffekt. Tabelle 6 enthält die beobachteten Isotopieverschiebungen $(\nu^i - \nu)$, und zwar ist die Differenz nicht gegen die beobachteten ν-Werte von HCl^{35} gebildet, sondern gegen die nach einer glatten Kurve mit den obigen Konstanten ausgeglichenen Werte. Diese beobachteten Isotopieverschiebungen sind in der folgenden Spalte verglichen mit den Verschiebungen, die sich theoretisch ergeben aus den Formeln[1]) für den Schwingungs-Isotopieeffekt

$$\nu_v^i - \nu_v = (\varrho - 1)\,\omega_e\,(u' - u'') - (\varrho^2 - 1)\,\omega_e\,x_e\,(u'^2 - u''^2),$$

wobei

$$u' = v' + {}^1/_2 = {}^7/_2 \quad \text{und} \quad u'' = v'' + {}^1/_2 = {}^1/_2,$$

und für den Rotations-Isotopieeffekt

$$\nu^i - \nu_r = (\varrho^2 - 1)\,[\nu_r - {}^1/_2\,\alpha\,(u'\,N'^2 - u''\,N''^2) + D_e\,(N'^4 - N''^4)],$$

wo

$$N = J + {}^1/_2,$$

sowie mit Hilfe der Astonschen Massenwerte (34,983 und 36,980). Die Differenzen beob.-berechn. (letzte Spalte der Tabelle 6) sind mit vier Ausnahmen sämtlich $< 0{,}025$ cm^{-1}. Die größere Abweichung der Linie $R\,(6)$ beruht darauf, daß sie mit der viel stärkeren $R\,(7)$-Linie von HCl^{35} zusammenfällt. Die Linien $R\,(7)$ und $P\,(1)$ sind sehr schwach und infolgedessen schwer zu messen. Nur bei $P\,(2)$ ist die größere Abweichung nicht so verständlich. Unter Ausschaltung der vier genannten Linien ist das Mittel der Werte beob.-berechn. $= 0{,}000$ mit einem mittleren Fehler von $\pm\,0{,}007$ cm^{-1}. Eine Änderung des Massenunterschiedes um 0,005 (dies entspricht dem von Aston angegebenen wahrscheinlichen Fehler) würde einen Unterschied von 0,015 cm^{-1} ergeben, was also außerhalb der Meßgenauigkeit liegen würde. Man kann also sagen, daß die vorliegende Bestimmung des Isotopieeffektes eine Bestätigung der Astonschen Werte ergibt und gleichzeitig zeigt, daß sie genauer sind, als von Aston selbst angenommen wurde (wahrscheinlicher Fehler $\pm\,0{,}002$ statt $\pm\,0{,}005$ Atomgewichtseinheiten). Ein ähnlicher Fall ist früher schon bei BO beobachtet worden[2]).

---

[1]) Vgl. W. Jevons, Band Spectra of Diatomic Molecules. London 1932. — [2]) F. A. Jenkins u. A. Mc Kellar, Phys. Rev. **39**, 549, 1932.

Wir sind damit beschäftigt, einige mehratomige Gase in dem Bereich oberhalb 11000 bis 12300 Å auf ihre Absorption hin zu untersuchen und haben bei einigen von ihnen (HCN, C_2H_2, C_2HD, C_2H_4, NH_3) schon neue Absorptionsbanden gefunden.

Zum Schluß möchten wir vor allem der Agfa (Filmfabrik Wolfen, Kreis Bitterfeld) unseren aufrichtigsten Dank dafür aussprechen, daß sie uns ihre neuen außerordentlich schönen Platten, die eine so erhebliche Erweiterung des photographisch zugänglichen Gebietes ermöglicht haben, zur Verfügung gestellt hat. Ferner danken wir der Helmholtz-Gesellschaft und der Ernst-Ludwig-Hochschulgesellschaft, Darmstadt, für die Bewilligung von Mitteln. Schließlich ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. H. Rau für die Bereitstellung der Institutsmittel und sein freundliches Interesse herzlich zu danken.

Darmstadt, Physikal. Institut der Techn. Hochschule, April 1934.

Berechnung der Gitterkonstante des Kaliumchlorids.

Von **Th. Neugebauer** und **Paul Gombás** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. April 1934.)

Zur Berechnung der Polarisation in einem Ionengitter, die von der konstanten Ladung der Nachbarionen herrührt, wird eine Methode entwickelt. Es wird gezeigt, daß mit dieser zusätzlichen Energie, ergänzt noch durch die van der Waalssche Energie, die Berechnung der Gitterenergien und Gitterkonstanten wesentlich verbessert werden kann. Zur Berechnung der übrigen Teile der Gitterenergie dient das Thomas-Fermische Modell in der von Lenz und Jensen für diesen Zweck ausgearbeiteten Form. Als Beispiel wird das Kaliumchlorid benutzt, dessen Gitterkonstante mit einem 4,3%igen Fehler zu groß und dessen Gitterenergie mit 4,4% zu klein berechnet wird. Es sind dabei gar keine willkürlichen Konstanten eingeführt. Die vom konstanten Felde bedingte Polarisationsenergie ist ungefähr ebenso groß wie die van der Waalssche und ist ebenfalls mit der sechsten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional. Die noch vorhandene kleine Diskrepanz zwischen theoretischen und experimentellen Werten wird besprochen und dafür besonders die höheren Näherungen der van der Waalsschen Kräfte verantwortlich gemacht.

Einleitung. Bisher wurden Gitterkonstanten von Kristallen in zwei Fällen ohne Einführung von willkürlichen Konstanten berechnet. E. A. Hylleraas[1]) hat die Gitterkonstante des Lithiumhydrids nach der Wellenmechanik mit seinen zur Behandlung des He-Moleküls hergeleiteten Eigenfunktionen berechnet, was darum möglich war, weil so das Li^+ wie das H^- Zweielektronenprobleme sind. Tatsächlich erhielt Hylleraas die Gitterkonstante mit einer 8%igen Abweichung, und zwar zu groß. Auf Kristalle, die aus komplizierteren Atomen aufgebaut sind, ist aber diese Methode wegen ungenügender Kenntnis der Eigenfunktionen nicht anwendbar. W. Lenz[2]) und H. Jensen[3]) haben andererseits das Thomas-Fermische Modell auf die Theorie der Kristalle angewandt, das sie zweckentsprechend umgeformt haben. Der Vorteil dieser Methode liegt eben darin, daß sie auf Mehrelektronenprobleme anwendbar ist, und zwar nur auf solche, die genügend viel Elektronen haben, um eine statistische Methode benutzen zu können. Darum haben die genannten Autoren ihre Methode zur Berechnung der Gitterkonstante des Rubidiumbromids benutzt und erhielten diese mit einem 10%igen Fehler ebenfalls zu groß.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, eine Methode zur Berechnung der Polarisation im Kristallgitter auszuarbeiten und mit dieser zusätzlichen

---

[1]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **63**, 771, 1930. — [2]) W. Lenz, ebenda **77**, 713, 1932. — [3]) H. Jensen, ebenda **77**, 722, 1932.

Kraft, ergänzt noch durch die van der Waalsschen Kräfte, die Berechnung der Gitterkonstanten zu vervollständigen. Es sei gleich hier bemerkt, daß in der Literatur mit dem Wort Polarisation auch die van der Waalsschen Kräfte und auch die von einem konstanten äußeren Feld verursachte Deformation eines Atoms oder Ions bezeichnet wird. Wir werden, um Zweideutigkeiten zu vermeiden, im folgenden nur das letztere Polarisation nennen. Daß eine solche Polarisation auch im Kristallgitter vorhanden ist, ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, daß die von den Nachbarionen verursachten Feldstärken sich nur im Mittelpunkt der fraglichen Ionen exakt aufheben, dagegen sich in der räumlich ausgedehnten Elektronenwolke nicht mehr genau kompensieren, und daß für die Berechnung der Polarisierbarkeit eben nur die äußerste Elektronenschale von Bedeutung ist, wie das z. B. die Tabelle von Pauling[1]) anschaulich darstellt. Die van der Waalssche Kraft haben schon M. Born und J.E.Mayer[2]) in die Bornsche Theorie der Kristalle eingeführt, bei der sie gleichzeitig für die Abstoßungskraft einen exponentiellen Ausdruck statt der Bornschen mit einer höheren negativen Potenz von der Entfernung proportionalen Kraft eingeführt haben, deren Konstanten ebenfalls empirisch bestimmt wurden. Aus unseren Rechnungen ergibt sich, daß die Polarisationsenergie ungefähr gleich groß ist wie die von den van der Waalsschen Kräften herrührende Energie und ebenfalls der sechsten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional ist.

Um die Brauchbarkeit der hier ausgearbeiteten Methode zu zeigen, berechnen wir die Gitterkonstante des Kaliumchlorids, das im Steinsalztyp kristallisiert und bei dem die Entfernung der Ionen von ungleichem Vorzeichen nach röntgenographischen Messungen $3{,}14 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt. Bei der Wahl des Kristalls war ausschlaggebend, daß es erstens zur Anwendbarkeit der Lenz-Jensenschen statistischen Methode notwendig ist, so einen Kristall auszuwählen, in dem beide Ionen genügend viel Elektronen haben, andererseits aber ein Material, mit dem man schon experimentell viel gearbeitet hat, um unsere Rechnungen auch auf weitere Kristalleigenschaften anwenden zu können. In letzterer Hinsicht wäre das NaCl am besten, das Na hat aber zu wenig Elektronen, darum haben wir das KCl gewählt. Dazu kommt noch der weitere Vorteil, daß so für K^+ wie für Cl^- von Hartree[3]) berechnete radiale Eigenfunktionen vorliegen.

---

[1]) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 181, 1927. — [2]) M. Born u. J. E. Mayer, ZS. f. Phys. **75**, 1, 1932. — [3]) D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 282, 1933; **143**, 506, 1934.

§ 1. Bezüglich der Methode von Lenz und Jensen verweisen wir auf die Originalabhandlungen (l. c.) und wollen hier nur zur Bequemlichkeit die von den genannten Autoren angegebenen Energieausdrücke herschreiben, die Jensen so abgeleitet hat, daß er die Thomas-Fermische Differentialgleichung durch ein entsprechendes Variationsproblem ersetzt und dieses dann nach der Ritzschen Methode gelöst hat. Die aus diesen Rechnungen folgenden Anteile der Gitterenergie pro Ionenpaar, deren Richtigkeit übrigens auch unmittelbar einzusehen ist, sind die folgenden:

$$U_C = -1{,}7476\,\frac{e^2}{\delta}, \tag{1}$$

$$U_K = 6\,\frac{e^2}{\delta}\,[Z_1 N_2 g_2(\alpha_2) + Z_2 N_1 g_1(\alpha_1)], \tag{2}$$

$$U_E = -6\,\frac{e^2}{\delta}\,N_1 N_2\left[g_2(\alpha_2) + \delta\cdot\int\frac{d\tau}{4\pi}\,\frac{g_1(x_1)}{r_1}\,\frac{\Delta\varphi_2}{N_2 e}\right], \tag{3}$$

$$U_F = 6\,a_H\cdot e^{1/3}\cdot\frac{3}{5}\left(\frac{3\pi}{8\sqrt{2}}\right)^{2/3}\int\frac{d\tau}{4\pi}\,\{(\Delta\varphi_1+\Delta\varphi_2)^{5/3} - (\Delta\varphi_1)^{5/3} - (\Delta\varphi_2)^{5/3}\}, \tag{4}$$

wo N_1 und N_2 die Zahl der Elektronen der zwei Ionen, $Z_1 e$ und $Z_2 e$ die Ladung der Atomkerne derselben, φ_1 und φ_2 das Potential in den Elektronenwolken, und δ die kleinste Entfernung von zwei ungleich geladenen Ionen (die Hälfte der Gitterkonstante) bedeuten. Alle Energien beziehen sich auf ein Ionenpaar im Kristall. Die physikalische Bedeutung der einzelnen Glieder ist die folgende: U_C ist einfach die Coulombsche Energie der Ionen, der numerische Faktor ist die Madelungsche Zahl. U_K ist die Energie, die davon herrührt, daß der Atomkern des einen Ions in die Elektronenwolke des anderen eindringt und dann mit einer erhöhten effektiven Kernladung $Ng(\alpha)$ abgestoßen wird. Die Funktionen $g_1(\alpha)$ und $g_2(\alpha)$ beschreiben eben diese wirksame Kernladung in der Elektronenwolke. U_E ist eine Folge der Überdeckung der Elektronenwolken. Diese stoßen sich dann nicht mehr mit der Kraft $N_1 N_2 e^2/\delta^2$ ab, sondern mit einer geringeren, weil die überlagerten Teile zur Abstoßung nichts mehr beitragen. U_F ist endlich die Abstoßung infolge der Fermi-Statistik, also die Folge davon, daß die Überlagerung zweier entarteter Elektronenwolken nur so möglich ist, daß wir einzelne Elektronen in höhere Impulszellen heben, wozu wir dem System Energie zuführen müssen, also eine Abstoßungskraft resultiert. Der gleiche numerische Faktor vor den drei letzteren Energieausdrücken rührt daher, daß diese Kraftwirkungen wegen der exponentiellen Abnahme der Elektronenwolken ebenfalls exponentiell abnehmen und wir darum nur die sechs unmittelbaren Nachbaren zu berücksichtigen brauchen.

Im ersten Glied ist das dagegen nicht der Fall. Die numerischen Werte der entsprechenden Glieder des Energieausdruckes für verschiedene Werte von δ sind in der Tabelle 1 angegeben. Die numerischen Werte sind dabei alle in den Hartreeschen atomaren Einheiten ausgedrückt[1]). Die Einheit der Energie in diesem System ist e^2/a_H, wo a_H den Radius der ersten Bohrschen Bahn bedeutet. Es sei noch bemerkt, daß man nur U_C und U_K analytisch finden kann, U_E und U_P sind dagegen mit der Rechenmaschine numerisch berechnet.

§ 2. Bei der Berechnung der Polarisation begnügt man sich meistens damit, daß man die im Mittelpunkt des Atoms berechnete Feldintensität in die Formel

$$W_P = \tfrac{1}{2}\,\alpha F^2 \tag{5}$$

einsetzt, wo α die empirisch bekannte Polarisierbarkeit bedeutet. In unserem Falle ist diese Methode aber nicht anwendbar, weil die Feldstärken der sechs das betreffende Ion im Kristall symmetrisch umgebenden Ionen, ihre gegenseitige Wirkung eben dort vollständig aufheben und wir darum das Resultat Null erhalten würden. Im Falle des Kristalls interessieren uns aber diese Glieder, die man bei der elementaren Rechnung vernachlässigt[2]). Zur Berechnung dieser Größen müssen wir davon ein Bild haben, wie die Polarisierbarkeit in der Elektronenwolke verteilt ist. Aus der quantenmechanischen Formel

$$\alpha = \sum_{s'}{}' \frac{2\,|\,P(s\,s')\,|^2}{h\,\nu\,(s'\,s)} \tag{6}$$

könnte man diese räumliche Verteilung berechnen, wenn alle Eigenfunktionen und Eigenwerte bekannt wären. Da aber die Eigenfunktionen nur im Grundzustand nach den Rechnungen von Hartree (l. c.) bekannt sind, so formen wir (6) nach bekannten matrizentheoretischen Regeln folgendermaßen um:

$$\alpha = 2\,\frac{P^2(s\,s) - |\,P(s\,s)\,|^2}{8\,h\,\bar{\nu}}, \tag{7}$$

wo $\bar{\nu}$ ein Mittelwert der Eigenfrequenzen ist, den wir so bestimmen, daß wir $P^2(ss)$ nach den Tabellen von Hartree numerisch auswerten [$P(ss)$ verschwindet] und dann mit den empirisch bekannten Werten von der Polarisierbarkeit $\bar{\nu}$ aus (7) berechnen. Den Faktor 8 im Nenner haben wir

[1]) Z. B.: Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., 2. Aufl., Bd. XXIV/1, S. 273. — [2]) Das Quadrupolglied bei der Berechnung der Polarisierbarkeit haben schon J. E. Mayer u. M. Göppert-Mayer bei der Berechnung der Spektren der Alkaliatome eingeführt. Vgl. Phys. Rev. **43**, 605, 1933.

darum eingeführt, weil die hier betrachteten Ionen 8 äußere Elektronen haben, die allein von Bedeutung sind. Die so berechnete Energie $h\bar{\nu}$ wird im Falle des Cl^- nahe mit der Elektronenaffinitätsenergie übereinstimmen, weil einerseits die Glieder, die kleinen Frequenzen entsprechen, am meisten zur Summe in (6) beitragen, dagegen aber an die Ionisationsgrenze sich die Spektren der mehrfachen Ionen anschließen, so lange, bis das fragliche Atom alle seine Elektronen verloren hat. Tatsächlich erhalten wir nach dieser Methode, wenn wir bei Cl^- für α den Wert $3{,}66 \cdot 10^{-24}$ CGS benutzen[1]), mit dem nach den Hartreeschen Tabellen für $P^2(ss)$ berechneten Wert $15{,}468\, e^2 a_H^2$

$$h\bar{\nu} = 6{,}714 \cdot 10^{-12}\ \text{erg}. \tag{7a}$$

Die Ionisationsenergie (Elektronenaffinität) ist gleich $6 \cdot 10^{-12}$ erg[2]). Ähnlich erhalten wir für K^+

$$h\bar{\nu} = 9{,}246 \cdot 10^{-12}\ \text{erg}. \tag{7b}$$

Die gemessene Ionisationsenergie ist $50 \cdot 10^{-12}$ erg[3]). Die zwei Werte stimmen hier darum nicht mehr überein, weil das schon eine zweite Ionisierungsenergie ist. Alles das bezieht sich auf das homogene Feld. Wir wollen aber unsere Resultate auf das inhomogene Feld ausdehnen und dabei die hier ermittelten Werte für $\bar{\nu}$ benutzen. Also erhalten wir:

$$W_p = \sum_{s'}{}' \frac{|H_1(ss')|^2}{h\nu(s's)} = \frac{H_1^2(ss) - |H_1(ss)|^2}{p\,h\bar{\nu}}, \tag{8}$$

wo

$$H_1(ss') = \int \psi_s\, e\, V\, \psi_{s'}^*\, \mathrm{d}\tau$$

und

$$H_1^2(ss) = \int \psi_s e^2 V^2 \psi_s^*\, \mathrm{d}\tau$$

ist. V bedeutet das Potential des inhomogenen Feldes und p die Zahl der Elektronen in der äußeren abgeschlossenen Schale. Für V müssen wir jetzt einen analytischen Ausdruck im Innern der Elektronenwolke des fraglichen Ions angeben. Zu diesem Zwecke fassen wir die umgebenden Ionen alle in einander gegenüberliegende Paare zusammen. Das Potential eines solchen Paares ist (Fig. 1):

$$V = \left\{ \frac{1}{\sqrt{\delta^2 + \varrho^2 - 2\delta\varrho\cos\vartheta}} + \frac{1}{\sqrt{\delta^2 + \varrho^2 + 2d\varrho\cos\vartheta}} - \frac{2}{\delta} \right\}. \tag{9}$$

[1]) E. A. van Arkel u. J. H. de Boer, Die chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, S. 91. Leipzig, S. Hirzel, 1931. — [2]) E. Rabinowitsch u. E. Thilo, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 284, 1930. — [3]) E. Rabinowitsch u. E. Thilo, ebenda.

Bekannterweise kann man solche Ausdrücke nach Kugelfunktionen entwickeln[1]). Betrachten wir zuerst den Fall, daß $\delta > \varrho$ ist und setzen $\varrho/\delta = t$ und $\cos\vartheta = x$. Wegen der Addition in (9) fallen alle Kugelfunktionen mit unpaarem Index heraus und wir erhalten:

Fig. 1

$$V = \frac{2}{\delta}\left\{\sum_1^\infty P_{2n}(x)\, t^{2n}\right\}, \qquad (10)$$

wo die $P_{2n}(x)$ die gewöhnlichen und nichtnormierten Legendreschen Polynome sind. Solche Potentialausdrücke müssen wir für alle Elektronen summieren, also:

$$V = \sum_k V_k = \frac{2}{\delta}\sum_k \sum_1^\infty P_{2n}(x_k)\, t_k^{2n}. \qquad (11)$$

Das Quadrat von (11) müssen wir jetzt nach der Eigenfunktion des ganzen Ions mitteln und außerdem davon ein Glied subtrahieren, das durch Mittelung von V nach der Eigenfunktion und darauffolgende Quadratbildung entsteht. Die Eigenfunktion setzen wir einfach als Produkt der einzelnen Eigenfunktionen der Elektronen an, also

$$\psi = \Pi_k R_l^n(\varrho_k)\, Y_l^m(x_k)\, e^{-imq}, \qquad (12)$$

wo das Produkt über alle Eigenfunktionen der im Ion vorhandenen Elektronen zu bilden ist. Also gehören zu jedem k-Index andere Quantenzahlen. Die $R_l^n(\varrho)$ sind die Hartreeschen radialen Eigenfunktionen, und die $Y_l^m(x)$ bedeuten normierte zugeordnete Kugelfunktionen. Die Integration führen wir zuerst nach $x = \cos\vartheta$ durch, weil dann große Vereinfachungen entstehen. Erstens verschwinden alle bilinearen Glieder, in denen die zwei Faktoren nach zu verschiedenen Elektronen gehörenden Variablen integriert werden, weil bei ihnen die Multiplikation und die Integration vertauschbar sind, und die sich dann bei der Differenzbildung in (8) fortheben. Außerdem kommen solche bilineare Glieder vor, in denen nach derselben Variable integriert wird, in welchen aber das Produkt von zwei verschiedenen P_{2n} steht. Im zweiten Glied von (8) verschwinden diese aber darum, weil nach einem bekannten Zusammenhang[2]) bei den Kugelfunktionen

$$\int P_n(x)\, x^m\, \mathrm{d}x = 0 \qquad (13)$$

[1]) Z. B.: O. D. Kellogg, Fondations of Potential Theory, S. 124. Berlin, J. Springer, 1929. — [2]) Z. B.: Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik. I, 2. Aufl., S. 71.

wird, wenn $m < n$ ist. Das ist aber hier in einem Faktor immer der Fall, weil Cl^- und K^+ außer den s- nur p-Elektronen haben und die Eigenfunktionen der letzteren in x linear sind; die P_{2n} dagegen mit dem Glied P_2 anfangen, das erste bilineare Glied also schon P_4 als Faktor enthält. Im ersten Glied von (8) verschwinden die entsprechenden Glieder nicht einzeln, wenn wir aber alle Glieder, die zu einer abgeschlossenen Schale gehören, addieren und das Additionstheorem der zugeordneten Kugelfunktionen anwenden, nach der

$$\sum_{m=-l}^{+l} [Y_l^m(x)]^2 = \frac{2l+1}{2}, \tag{14}$$

also von x unabhängig ist, so verschwindet diese Summe wegen der Orthogonalität der (gewöhnlichen) Kugelfunktionen. Es bleiben also nur die reinen Quadrate übrig, bei denen aber noch weitere Vereinfachungen entstehen. Im ersten Gliede von (8) können wir auf die Summe der reinen Quadrate wieder das Additionstheorem (14) anwenden, wodurch diese sich einfach mit einem Faktor $(2l+1)/2$ multipliziert. Das Integral der Quadrate der Kugelfunktionen ist außerdem einfach mit dem Quadrat des Normierungsfaktors der Kugelfunktionen identisch, den wir mit N_{2n} bezeichnen, also

$$H_1^2(ss) = \frac{4}{\delta^2} \sum_{n=1}^{\infty} N_{2n}^2 \frac{2(2l+1)}{2} \int |R_l(\varrho)|^2 t^{4n} \mathrm{d}\varrho. \tag{15}$$

Wegen der zwei möglichen Orientierungen des Spins ist der Ausdruck mit 2 multipliziert. Es sei gleich hier bemerkt, daß, wie aus den Hartreeschen Tabellen unmittelbar zu ersehen ist, in unserem Problem, in dem schon das niederste Glied mit ϱ^4 proportional ist, nur die 3 p-Elektronen eine Bedeutung haben. Darum haben wir in (15) die Formel gleich nur für eine Schale hingeschrieben.

Die reinen Quadrate im zweiten Gliede von (8) verschwinden alle wegen (13) mit Ausnahme derer, in denen das Quadrat der zu den p-Elektronen gehörenden zugeordneten Kugelfunktionen mit P_2 multipliziert ist, weil in diesem Falle beide Faktoren in x vom zweiten Grade sind und man darum (13) nicht anwenden kann. Wenn wir aber das Integral über das Produkt dieser drei Kugelfunktionen berechnen, so sehen wir, daß dies, verglichen mit den entsprechenden Faktoren im ersten Gliede, immer sehr klein ist. Dazu kommt noch, daß die letzteren mit $\bar{\varrho}^4$, die ersteren dagegen mit $(\overline{\varrho^2})^2$ multipliziert werden, welches viel kleiner ist. Darum können wir

das ganze zweite Glied in (8) bei der Genauigkeit dieser Rechnung vernachlässigen und erhalten:

$$W_p = \frac{4}{p h \bar{\nu} \cdot \delta^2} \sum_{n=1}^{\infty} N_{2n}^2 \frac{2(2l+1)}{2} \int |R_l(\varrho)|^2 t^{4n} \, \mathrm{d}\varrho. \tag{16}$$

Das erste Glied ist mit δ^{-6} proportional, geradeso wie die van der Waalsschen Kräfte.

Wir können alle Ionen, die das fragliche Ion im Kristallgitter umgeben, in solche Paare zusammenfassen. Die Energien, die von diesen herrühren, sind aber nicht einfach additiv, weil sich die elektrischen Feldstärken als Vektoren addieren. Additiv sind dagegen die Polarisierbarkeiten mit sehr großer Annäherung in aufeinander senkrechten Richtungen. Wie wenig sich solche Polarisierbarkeiten beeinflussen, zeigt z. B. die sehr geringe Größe des Voigtanteils beim Kerr-Effekt[1]). Die sechs unmittelbaren Nachbaren des Ions kann man in drei aufeinander senkrecht orientierte Paare zusammenfassen, doch heben sich die Feldstärken eben im Mittelpunkt auf, wo sie exakt aufeinander senkrecht stehen würden. Außerdem hat das fragliche Ion noch längs der Flächendiagonalen 6 Nachbarpaare von gleichem und 4 längs den Raumdiagonalen von entgegengesetztem Vorzeichen. Die Wirkung der übrigen Ionen kann man gewiß vernachlässigen. In (11) müssen wir also nach allen diesen Paaren summieren und dann das Quadrat dieser Summe berechnen, wobei zu beachten ist, daß das Quadrat der Flächendiagonale gleich $2\,\delta^2$ und das der Raumdiagonale gleich $3\,\delta^2$ ist. Die Rechnung, die ohne Schwierigkeit durchführbar, nur sehr mühsam ist, haben wir im Falle des ersten Gliedes von (16) durchgeführt. Als Ergebnis erhielten wir, daß, wenn wir die Quadrate und die bilinearen Produkte der ersten Kugelfunktion, die in unserer Rechnung vorkommt, P_2, berechnen, die bekanntlich vom Typ

$$\left(\frac{3}{2}x_1^2 - \frac{1}{2}\right)\left(\frac{3}{2}x_2^2 - \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{4} - \frac{3}{4}(x_1^2 + x_2^2) + \frac{9}{4}x_1^2 x_2^2 \tag{17}$$

sind, wo wir im zweiten Gliede bei der Integration $x_1 = x_2$ setzen können, im dritten Gliede dagegen nicht, und dann fragen, mit welchen numerischen Faktoren die ersten zwei Glieder von (17) multipliziert werden; wenn wir die Addition der Potentialfunktion für alle erwähnten Paare ausführen, und dann das Quadrat berechnen, so erhalten wir die Zahl 2,7188. Das Resultat weicht also nur um 10% von dem ab, das wir erhalten würden, wenn wir nur die unmittelbaren sechs Nachbarn berücksichtigen und die von

[1]) Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **82**, 660, 1933; **86**, 392, 1933.

ihnen herrührende Bindungsenergie skalar addieren würden, da in diesem Falle der Faktor 3 auftreten würde. Das dritte Glied in (17) können wir aber nicht so einfach berechnen, weil in ihm das Produkt der Quadrate von zwei Cosinus steht, die zwischen zwei verschiedenen Ionenpaaren nicht dieselben sind. Mangels einer besseren Hypothese wollen wir daher diesen Faktor gleich 3 setzen. Ähnlich vernachlässigen wir in den höheren Näherungen die Wirkungen der übrigen Ionen und berücksichtigen nur die sechs Nachbarn längs der Kanten. Für das Quadrat des Normierungsfaktors haben wir in unseren Bezeichnungen

$$N_{2n}^2 = \frac{2}{4n+1}. \tag{18}$$

Damit haben wir alle in (16) vorkommenden Konstanten. Das Integral

$$2(2l+1)\int |R_l(\varrho)|^2 \varrho^4 \,\mathrm{d}\varrho$$

haben wir mit Hilfe der Tabellen von Hartree numerisch berechnet. Das Resultat ist für Cl^- in atomaren (Hartreeschen) Einheiten 476,321 für die sechs p-Elektronen. Diese Zahl müssen wir mit dem aus (16) sich ergebenden numerischen Faktor $^4/_5$ multiplizieren und dann durch den früher berechneten Wert von $2(2l+1)h\bar{\nu}$ dividieren. Wenn wir aber nicht nur ein Ionenpaar, sondern alle Nachbarionen berücksichtigen, so erhalten wir statt des Faktors $^4/_5$ den Wert 2,69. Damit ist das erste Glied von (16) für Cl^-

$$U_{p,\mathrm{Cl}} = -\frac{1369{,}25}{\delta^6}\frac{e^2}{a_\mathrm{H}}, \tag{19}$$

und ganz ähnlich für K^+

$$U_{p,\mathrm{K}} = -\frac{140{,}28}{\delta^6}\frac{e^2}{a_\mathrm{H}}. \tag{20}$$

Als Grenze der numerischen Integration haben wir $\varrho = 7\,a_\mathrm{H}$ gewählt. Strenggenommen, sollte man auch die Änderung dieser Grenze mit abnehmender Entfernung der Ionen berücksichtigen, doch werden wir sehen, daß das ganz unbedeutend ist.

Im Gebiet $\varrho > \delta$ setzen wir $\delta/\varrho = t$ und $\cos\vartheta = x$. Das Potential läßt sich dann wieder ganz analog nach Kugelfunktionen entwickeln:

$$V = \frac{1}{\varrho}\left\{2\sum_{n=0}^{\infty}\sum_k P_{2n}(x_k)\,t_k^{2n}\right\} - \frac{2}{\delta}p, \tag{21}$$

wo $p = 2(2l+1)$ wieder die Zahl der Elektronen bedeutet. Für V^2 erhalten wir:

$$V^2 = \frac{4}{\varrho^2}\left[\sum_0^\infty \sum_k P_{2n}(x_k)\, t_k^{2n}\right]^2 + \frac{4}{\varrho}\sum_0^\infty \sum_k P_{2n}(x_k)\, t_k^{2n} \cdot \frac{2}{\delta} p + \frac{4}{\delta^2} p^2. \quad (22)$$

Bei der Berechnung von $H_1^2(ss)$ und $[H_1(ss)]^2$ und danachfolgender Differenzbildung entstehen wieder die früher erwähnten Vereinfachungen, außerdem wird auch das zweite und dritte Glied in (22) durch ein gleich großes, das durch Integration und darauffolgende Quadratbildung von (21) entsteht, aufgehoben. Also bleiben wieder nur die reinen Quadrate übrig. Es ist aber noch zu bemerken, daß jetzt in (21) und (22) auch ein nulltes Glied vorkommt. Doch können wir leicht beweisen, daß dies nur von einer ganz untergeordneten Bedeutung ist.

$$\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\delta}$$

ist nämlich dasselbe Glied, welches wir bei der Berechnung des in der Feldstärke linearen Gliedes mit U_K bezeichnet haben. Die in der Tabelle angegebenen numerischen Werte müssen wir aber jetzt noch durch die Ordnungszahl des Kerns dividieren, da es sich um ein ganzes Ion handelt. Das Quadrat dieses Wertes müssen wir dann in das zweite Glied von (8) einsetzen. Die numerische Berechnung beweist aber, daß dies Glied von einer ganz untergeordneten Bedeutung ist. Ganz ähnlich kann man das analoge Glied, das vom ersten Teile von (8) herrührt, vernachlässigen, weil es von derselben Größenordnung wie das zweite sein muß. Der Unterschied gegenüber (16) ist der, daß wir jetzt nicht ϱ^4/δ^6, sondern δ^4/ϱ^6 nach den radialen Eigenfunktionen mitteln müssen. Die numerische Berechnung zeigt aber, daß der Beitrag des ganzen äußeren Gebietes für Cl^- zu (19) nur $^1/_{25}$ von diesem ausmacht, daher sicher vernachlässigt werden kann, weil sich außerdem auch noch dieser Energiewert mit nur der vierten Potenz von δ ändert. Bei K^+ ist dies Glied überhaupt nicht berechenbar, weil in den Hartreeschen Tabellen die Eigenfunktionen in einer so großen Entfernung, wegen unbedeutender Größe, nicht mehr angegeben sind. Bezüglich der Grenze der zwei Gebiete wollen wir noch bemerken, daß dort, da $\delta \sim \varrho$ ist, ϱ^4/δ^6 sehr wenig von δ^4/ϱ^6 verschieden ist und darum der Beitrag der Energie sich beim Zusammenschieben der zwei Ionen nur wenig ändert. Dazu kommt noch, daß ebenfalls hier unsere Reihenentwicklung am schlechtesten konvergiert und darum die Berechnungen sehr unsicher werden. Wegen allen diesen Ursachen wollen wir das äußere Gebiet und den Übergang zwischen den beiden vernachlässigen. Das nächste Glied

der Reihenentwicklung, in dem wir ϱ^8, multipliziert mit dem Quadrat der radialen Eigenfunktionen, integrieren müssen und das δ^{-10} proportional ist, hat nur mehr bei Cl^- eine Bedeutung, weil bei K^+ die Eigenfunktionen schon bei $\varrho = 5{,}5\, a_H$ so klein werden, daß sie Hartree nicht weiter berechnet hat.

Für dies Glied erhalten wir mit der oben besprochenen Methode:

$$U_{p_2} = -\frac{287\,750}{\delta^{10}} \frac{e^2}{a_H}. \tag{23}$$

Bis jetzt haben wir die Polarisation immer unter der Annahme berechnet, daß das Feld der übrigen Ionen von einer punktförmigen Ladung herrührt. Das entspricht aber nicht der Wirklichkeit, weil sich die Elektronenwolken stark überdecken und dazu ein großer Teil der Elektronenwolke des einen Ions unter der Wirkung des sehr wenig abgeschirmten anderen Kerns stehen muß. Doch vergrößert das die Anziehungskraft der Ionen bei weitem nicht so stark, wie man es sich denken würde. Das ist schon daraus zu ersehen, daß nach dieser Auffassung auch neutrale Atome sich gegenseitig stark anziehen müßten, was keineswegs der Fall ist. Um die Größe dieser zusätzlichen Kraft beurteilen zu können, müssen wir unseren Potentialausdruck durch ein Glied ergänzen, das die Potentialfunktion im Innern der Elektronenwolke beschreibt. Die von Fermi[1]) angegebenen numerischen Werte können wir nicht benutzen, weil wir zur Reihenentwicklung eine analytische Funktion brauchen. Das asymptotische Integral von A. Sommerfeld[2]) und die Funktionen von Jensen (l. c.) sind aber für unseren Zweck zu kompliziert und lassen sich auch nicht gut in Reihen entwickeln. Das partikuläre Integral von A. Sommerfeld (l. c.), das analytisch sehr einfach ist, wächst aber schon bei $\varrho = 6\, a_H$ zu schnell mit abnehmendem ϱ. Um jedoch die Größenordnung dieses Gliedes abschätzen zu können, haben wir unsere Potentialfunktion, die wir jetzt einfach e/r schreiben wollen, durch ein Glied $c\, e/r^3$ ergänzt (das partikuläre Integral von Sommerfeld hat die Form K/r^4, wo K eine gegebene Konstante ist) und C so bestimmt, daß die Funktion in der Umgebung von $\varrho = 6\, a_H$ sich möglichst gut dem wirklichen Gang des Potentials anschmiegt. Das Resultat der Rechnung, das für dies zweite Glied ebenso, wie oben für das erste durchführbar ist, ergibt ein sehr kleines Glied, das für die Lage des negativen Energiemaximums nur von sehr kleiner Bedeutung und außerdem wegen der notwendigen Vereinfachungen so unsicher ist, daß wir es in unserer Tabelle überhaupt nicht angeben.

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928. — [2]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **78**, 283, 1932.

Aus unseren Formeln können wir leicht berechnen, ein wie großer Teil der Polarisationsenergie im Kristallgitter im Verhältnis zu einem freien Ion übrigbleibt. Für das freie Cl-Ion erhalten wir in atomaren Einheiten:

$$E = \frac{1}{2}\frac{\alpha}{\delta^4} + \frac{203{,}61}{\delta^6}, \tag{24}$$

wo wir α ebenfalls in Hartreeschen Einheiten ausdrücken müssen. Im Kristallgitter bleibt nur das zweite Glied übrig. Für Cl^- finden wir z. B. bei einer Entfernung der Ionen von $\varrho = 6\,a_H$, daß im Gitter rund ein Drittel der Polarisationsenergie übrigbleibt. Das Ergebnis ist darum so groß, weil Cl^- eine sehr ausgedehnte Elektronenwolke hat.

Wir müssen noch die Frage untersuchen, ob es gerechtfertigt ist, das von dem Wert der gewöhnlichen Polarisierbarkeit berechnete $\bar{\nu}$ auch in eine solche Formel einzusetzen, in der wir ϱ^4 nach den Eigenfunktionen gemittelt haben. Da wir nur im Falle des Wasserstoffes die Summationen exakt ausführen können, so wollen wir die Frage in diesem Falle untersuchen. Wir betrachten also ein wasserstoffartiges Atom, das ein s-Elektron in der dritten Bahn haben soll, um in möglichst engem Anschluß zu unserem Problem zu bleiben. Bekannterweise können wir einen Mittelwert der Eigenfrequenzen im Falle der Dipolübergänge nach der folgenden Formel berechnen[1]):

$$\frac{\sum_{n'}(E_{n'} - E_n)\,P^2(n\,n')}{\sum_{n'} P^2(n\,n')} = \frac{3}{\frac{n^2}{2Z^2}(5n^2+1)}\,\frac{h^2}{a_H^2\,8\pi^2 m}, \tag{25}$$

wo $n = 3$ ist und z die Kernladung bedeutet.

Zur Herleitung einer analogen Formel für unseren Fall gehen wir von den folgenden zwei Schrödinger-Gleichungen aus:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi_{nl} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_{nl} - V(r))\chi_{nl} = 0$$

und

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi_{n'l} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_{n'l} - V(r))\chi_{n'l} = 0.$$

Die erste Gleichung multiplizieren wir jetzt mit $r^2\chi_{n'l}$, die zweite mit $r^2\chi_{nl}$, addieren die beiden und integrieren nach r.

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_{n'l} - E_{nl})\int r^2\chi_{nl}\chi_{n'l}\,dr = \int\left\{\chi_{n'l}\frac{d^2}{dr^2}\chi_{nl} - \chi_{nl}\frac{d^2}{dr^2}\chi_{n'l}\right\}r^2\,dr.$$

[1]) Vgl. Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., 2. Aufl., Bd. XXIV/1. Artikel von H. Bethe, S. 438.

Die rechte Seite können wir mit partieller Integration umformen und erhalten:

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_{n'l} - E_{nl})\,R(nn') = 2\int\left(\chi_{n'l}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\chi_{nl} - \chi_{nl}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\chi_{n'l}\right)r\,\mathrm{d}r,$$

wo wir

$$\int \chi_{n'l} r^2 \chi_{nl}\,\mathrm{d}r = R(nn')$$

gesetzt haben.

Da

$$r^2\chi_{nl} = \sum_{n'} R(nn')\chi_{n'l}$$

ist, so folgt:

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2}\sum_{n'}(E_{n'l} - E_{nl})[R(n'n)]^2 = 2\int\left\{r^2\chi_{nl}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\chi_{nl} - \chi_{nl}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\chi_{nl})\right\}r\,\mathrm{d}r$$

$$= 4\int \chi_{nl} r^2 \chi_{nl}\,\mathrm{d}r = 4a_{\mathrm{H}}^2\frac{n^2}{2Z^2}(5n^2+1),$$

wenn wir das letzte Integral mit Hilfe von Wasserstoffeigenfunktionen berechnen, da in unserem Falle $l = 0$ ist.

Für

$$\sum_{n'}\left[\int \chi_{nl} r^2 \chi_{n'l}\,\mathrm{d}r\right]^2 = \sum_{n'}|R(nn')|^2 = R^2(nn)$$

erhalten wir

$$\int \chi_{nl} r^4 \chi_{nl}\,\mathrm{d}r = a_{\mathrm{H}}^4\frac{n^4}{8z^4}(63n^4 + 105n^2 + 12).$$

Also wird

$$\frac{\sum_{n'}(E_{n'} - E_n)\,|R(nn')|^2}{\sum_{n'}|R(nn')|^2} = \frac{2Z^2(5n^2+1)}{\frac{n^2}{8}(63n^4+105n^2+12)}\cdot\frac{h^2}{8\pi^2 m}\cdot\frac{1}{a_{\mathrm{H}}^2}. \qquad (26)$$

Und wenn wir (25) durch (26) dividieren:

$$\frac{(25)}{(26)} = 1{,}071. \qquad (27)$$

Der Frequenzmittelwert ist also um 7% zu groß.

Die hier berechneten Mittelwerte der Frequenz haben zwar nicht ganz dieselbe mathematische Definition wie die von uns benutzten, doch können wir mit großer Annäherung die hier erhaltenen Resultate auf unser Problem

übertragen[1]). Wenn wir also unseren Energieausdruck für die Polarisationsenergie noch mit diesem Faktor korrigieren, erhalten wir:

$$U_{P_1} = -\frac{1621{,}15}{\delta^6}\,\frac{e^2}{a_H}. \tag{28}$$

Die aus dieser Formel berechneten Werte sind in die sechste Spalte der Tabelle 1 eingetragen.

§ 3. Die van der Waalssche Energie definiert die folgende Gleichung[2]):

$$W = \frac{6}{\delta^6}\sum_{s's''}\frac{|P_1(ss')|^2\cdot|P_2(ss'')|^2}{2E_0 - E_{s'} - E_{s''}}, \tag{29}$$

wo

$$P(ss') = \int \psi_s \Sigma e z\, \psi_{s'}^*\,\mathrm{d}\tau$$

ist und die Indizes 1 und 2 sich auf das erste und zweite Ion beziehen. Zur numerischen Berechnung dieses Energieausdruckes wenden wir ein dem bei der Polarisierbarkeit benutzten ähnliches Verfahren an. Wir schreiben also (29) folgendermaßen:

$$W = \frac{6}{\delta^6}\sum_{s'}|P_1(ss')|^2\sum_{s''}\frac{|P_2(ss'')|^2}{h\left(\nu(s's) + \nu(s''s)\right)}. \tag{30}$$

Nach unserem Verfahren setzen wir jetzt im Nenner die früher nach (7) berechneten Frequenzmittelwerte (7a) und (7b) ein und summieren dann im Zähler, also

$$W = \frac{6}{\delta^6}\sum_{s'}|P(ss')|^2\,\frac{P_2^2(ss)}{8h(\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2)}, \tag{31}$$

wo $8\bar{\nu}_1$ und $8\bar{\nu}_2$ die bei der Polarisierbarkeit berechneten Schwerpunktsfrequenzen des ersten und zweiten Ions sind und $P_2^2(ss)$ die folgende Bedeutung hat:

$$P^2(ss) = \int \psi_s \Sigma e^2 z^2\, \psi_s^*\,\mathrm{d}\tau. \tag{32}$$

---

[1]) Dieses vereinfachte Modell ist besonders in der Hinsicht von unserem Problem verschieden, daß, wenn beim Wasserstoff das Elektron in der dritten Bohrschen Bahn ist, nicht nur Sprünge zu höheren, sondern auch zu tieferen Quantenbahnen möglich sind, dagegen ist das bei unserem Ion nicht der Fall, weil die inneren Bahnen mit Elektronen besetzt sind. Unsere Rechnung hat aber nur einen orientierenden Charakter, und es ist leicht zu sehen, daß, wenn wir die dadurch bedingte Korrektur ganz weglassen, das an unserem Resultat kaum was ändert. — [2]) R. Eisenschitz u. F. London, ZS. f. Phys. **60**, 491, 1930; J. C. Slater und G. Kirkwood, Phys. Rev. **37**, 682, 1931; F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930.

Die Summe ist über die acht Elektronen der äußeren Schale zu erstrecken. Analog formen wir auch den zweiten Faktor in (31) um:

$$W = \frac{6}{\delta^6} \frac{P_1^2(ss)\, P_2^2(ss)}{8h(\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2)}. \tag{33}$$

Es sei noch bemerkt, daß wir hier auch die Wirkung der Elektronen in den inneren Schalen vernachlässigen können, wie das wieder die Hartreeschen Tabellen zeigen.

Bei Cl^- haben wir für $P_2^2(ss)$ den numerischen Wert 15,468 und bei K^+ für $P_1^2(ss)$ den Wert 5,122 in atomaren Einheiten erhalten. Die bei der Berechnung der Polarisierbarkeiten angegebenen Werte $\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$, müssen wir ebenfalls in diese Einheiten umrechnen. Eine große Vereinfachung gegenüber der Berechnung der Polarisation besteht darin, daß die van der Waalsschen Kräfte einfach additiv sind, weil sie ja nach der Definition die von dem quadratischen Mittelwert der Feldstärke des alternierenden Dipolmomentes des einen Atoms im anderen Atom verursachte Polarisation bedeuten. Die Summierung der van der Waalsschen Energien in einem Gitter vom NaCl- und CsCl-Typ haben J. E. Mayer und L. Helmholz[1]) ausgeführt. Ihre Resultate für ein Gitter vom Steinsalztyp lauten: Die Wechselwirkungsenergie von zwei Ionen ungleichen Vorzeichens muß man mit dem Faktor 6,59518 multiplizieren; den Mittelwert der Wechselwirkungen der beiden Ionenpaare gleichen Vorzeichens dagegen mit 1,80674. Mit Hilfe dieser numerischen Daten erhalten wir aus (30) für die Wechselwirkung Cl^-—K^+

$$W = \frac{1057{,}07}{\delta^6} \frac{e^2}{a_H}, \tag{34}$$

wo das Resultat schon mit dem Mayer-Helmholzschen Faktor multipliziert ist.

Für Cl^-—Cl^- ergibt sich analog

$$E = \frac{575{,}28}{\delta^6} \frac{e^2}{a_H}, \tag{35}$$

und für K^+—K^+

$$E = \frac{45{,}804}{\delta^6} \frac{e^2}{a_H}. \tag{36}$$

Wenn wir den Mittelwert dieser Größen mit dem entsprechenden Faktor multiplizieren, so haben wir:

$$W = \frac{561{,}05}{\delta^6} \frac{e^2}{a_H} \tag{37}$$

[1]) J. E. Mayer u. L. Helmholz, ZS. f. Phys. **75**, 19, 1932.

und aus (34) und (37) für die ganze Energie der van der Waalsschen Kräfte:

$$U_W = -\frac{1618{,}12}{\delta^6}\,\frac{e^2}{a_H}. \tag{38}$$

Die aus dieser Formel berechneten Werte der van der Waalsschen Energie sind in der siebenten Spalte unserer Tabelle eingetragen.

Tabelle 1.
Berechnung der Gitterenergie.

	U_C	U_K	U_E	U_F	U_{P_1}	U_W	U_{P_2}	ΣU
5,9	− 0,2962	0,4532	− 0,5403	0,2180	− 0,0384	− 0,0384	− 0,0056	− 0,2477
6,0	− 0,2913	0,4105	− 0,4910	0,1940	− 0,0347	− 0,0347	− 0,0048	− 0,2520
6,1	− 0,2865	0,3727	− 0,4464	0,1727	− 0,0315	− 0,0315	− 0,0040	− 0,2545
6,2	− 0,2819	0,3384	− 0,4056	0,1540	− 0,0285	− 0,0285	− 0,0034	**− 0,2555**
6,3	− 0,2774	0,3075	− 0,3686	0,1379	− 0,0259	− 0,0259	− 0,0029	− 0,2553
6,4	− 0,2731	0,2798	− 0,3352	0,1241	− 0,0236	− 0,0235	− 0,0025	− 0,2540
6,5	− 0,2689	0,2545	− 0,3050	0,1124	− 0,0215	− 0,0215	− 0,0021	− 0,2521
6,6	− 0,2648	0,2318	− 0,2774	0,1025	− 0,0196	− 0,0196	− 0,0018	− 0,2489
6,7	− 0,2608	0,2113	− 0,2526	0,0938	− 0,0179	− 0,0179	− 0,0016	− 0,2457
6,8	− 0,2570	0,1927	− 0,2299	0,0863	− 0,0164	− 0,0164	− 0,0014	− 0,2421

§ 4. Nach unserer Tabelle liegt das negative Maximum der Gitterenergie bei 6,2 a_H. Die gemessene Gitterkonstante des Kaliumchlorids ist $6{,}28 \cdot 10^{-8}$ cm, die Entfernung zweier Ionen ungleichen Vorzeichens also $3{,}14 \cdot 10^{-8}$ cm, oder in a_H-Einheiten ausgedrückt 5,941 a_H. Unsere Rechnungen ergeben also die Gitterkonstante mit einem 4,35%igen Fehler. Die von J. E. Mayer und L. Helmholz[1]) halbempirisch bestimmte Gitterenergie ist — 0,26456 mit und — 0,26690 ohne Nullpunktschwingungsenergie in atomaren Einheiten, d. h. in e^2/a_H; unser berechneter Wert ist 0,2555, also um 4,4% von dem vorigen verschieden.

Die nur mit Hilfe der nach dem Thomas-Fermischen Modell von Jensen angegebenen Energieanteile berechnete Gitterkonstante ist dagegen um 12,8% von der gemessenen verschieden. Dieser Wert ist gewiß zu groß. Jensen erhielt bei seiner Berechnung des Rubidiumbromids die Gitterkonstante mit einem 10%igen Fehler. Es ist schwer zu sagen, ob das den wirklichen Verhältnissen entspricht, oder wenigstens teilweise davon herrührt, daß wir bei der numerischen Integration des Fermischen Abstoßungsgliedes die Zahlen zu oft nach oben abgerundet haben. Jedenfalls ist das Fermi-Glied viel eher zu groß, als zu klein. Die Polarisationsenergien

[1]) l. c., S. 22. Vgl. auch M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

hängen von den für die Polarisierbarkeit eingeführten Konstanten ab. Der von uns benutzte Wert für Cl^- ist aus refraktometrischen Messungen bestimmt. Andere Methoden geben verschiedene Werte, so daß man diese Polarisierbarkeit bis zu $3{,}05 \cdot 10^{-24}$ berechnet hat [1]). Doch ist der größere Wert der wahrscheinlichere. Die Gitterpolarisation wird aber wahrscheinlich größer sein als der berechnete Wert, weil im Kristallgitter die Elektronenwolken infolge der Fermi-Abstoßung mehr zusammengedrückt sein werden, und darum werden auch diese Anteile der Elektronenwolke, die nach den Hartreeschen Tabellen bei $\varrho > \delta$ liegen, in Wirklichkeit größtenteils im Gebiet $\delta > \varrho$ sein. Außerdem haben wir auch den Kraftanteil vernachlässigt, der von dem Übereinanderlagern der beiden Elektronenwolken infolge der nicht mehr vollständigen Abschirmung des eindringenden Kerns und demzufolge erhöhter Polarisationskraft herrührt.

Die noch vorhandene Differenz zwischen experimenteller und theoretischer Gitterkonstante wird wahrscheinlich die höheren Näherungen der van der Waalsschen Kraft erklären. Wenn diese auch sehr klein sind, so sind sie doch sehr hohen Potenzen von δ proportional, was ein sehr rasches Anwachsen mit abnehmendem δ bedeutet, so daß diese Kräfte die Gitterenergie kaum, die Gitterkonstante aber viel stärker beeinflussen können. Diese höheren Näherungen sind bis jetzt von H. Margenau [2]) für H und He berechnet. Die Hauptschwierigkeit der Berechnung höherer Glieder liegt darin, daß man bei ihnen immer höhere Potenzen von ϱ nach den Hartreeschen Tabellen mitteln muß. Je höher aber die zu mittelnde Potenz von ϱ ist, desto mehr verschiebt sich das Maximum der Summe nach außen, wo schon die numerischen Werte sehr unsicher oder sogar wegen sehr geringer Größe nicht mehr angegeben sind. Dazu kommt noch, daß im Kristallgitter eben am Rand der Ionen die Elektronenwolke sehr verzerrt sein wird, und auch die Überdeckung derselben eine immer größere Bedeutung hat. Das verursacht schon bei der Berechnung der Polarisation Schwierigkeiten, bei den van der Waalsschen Kräften ist das in erhöhtem Maße der Fall. Doch hoffen wir, über die Berechnung dieser höheren Glieder für edelgasartige Konfigurationen der höheren Atome und ihre Anwendung auf die Theorie der Kristallgitter bald berichten zu können.

Budapest, Institut f. theoret. Physik d. Universität, März 1934.

---

[1]) Vgl. van Arkel-De Boer, l. c., S. 87. — [2]) H. Margenau, Phys. Rev. **38**, 747, 1931; vgl. auch J. E. Mayer, Journ. chem. phys. **1**, 327, 1933.

Über die Gesetzmäßigkeiten lichtelektrischer Absorption.

Von **Franz Hlučka** in Brünn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1934.)

In Fortsetzung früherer Arbeiten wird die bereits dort begründete Hypothese, daß der l. e. Energieumsatz in *Nicht*leitern beim äußeren l. e. Effekt im wesentlichen *nur an der Kathodenoberfläche* erfolgt, näher ausgeführt und durch eine weitere Messung bestätigt.

Das Wesen des lichtelektrischen (l. e.) Effektes besteht in einem Umsatz von Lichtenergie in elektrische Energie. Demnach wird in einem gegebenen Falle die elektrische Ausbeute kleiner oder höchstens gleich der absorbierten Lichtenergie sein können. Empirisch wurden bisher folgende Gesetzmäßigkeiten festgestellt: 1. Der l. e. Strom (mit Ausnahme gewisser Fälle l. e. Leitung) zeigt mit der auffallenden (und insofern auch mit der dieser proportionalen absorbierten) Lichtenergie praktisch linearen Zusammenhang (wenigstens bis zu einer gewissen Grenze, die durch die Belastungsfähigkeit der Zelle gegeben ist). 2. Der l. e. Strom hängt mit der Frequenz nach der Beziehung

$$J = C \cdot L \cdot (\nu - \nu_0) \qquad (1)$$

(L = absorbierte Energie, siehe Fig. 1) zusammen, ausgenommen im untersten Teil dieser Geraden, wo sich ein allmählich absinkender Auslauf nach längeren Wellen anschließt, und ausgenommen die selektiven Bereiche. Diese Frequenzabhängigkeit des l. e. Stromes ist bisher theoretisch noch nicht befriedigend dargestellt worden. Solche Berechnungen sind erst in jüngster Zeit auf Grundlage der Wellenmechanik mit einigem Erfolg versucht worden, ohne jedoch den Verlauf bei niederen Frequenzen (unterhalb der theoretischen Grenzfrequenz ν_0) wiedergeben zu können. Theoretische Berechnungen der Selektivitäten reichen viel weiter zurück, haben jedoch nur für die Alkaligruppe befriedigende Übereinstimmung ergeben. Der richtige Weg wird wohl in einer Verknüpfung der l. e. Theorie mit der Theorie der Optik zu suchen sein, worauf insbesondere der in meinen Untersuchungen[1]) festgestellte enge Zusammenhang zwischen der Lage der Selektivitäten und der Lage der optischen Eigenschwingungen hindeutet. Hier wird zunächst das Experiment weiterführen müssen, und zwar die

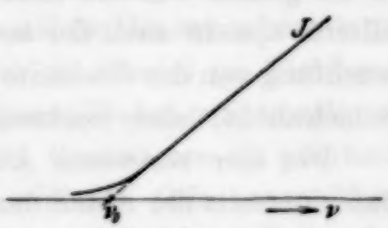


Fig. 1.

[1]) F. Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 66, 76, 521, 1933; **84**, 364, 1933.

Untersuchung solcher Fälle, wo die Lichtverhältnisse eine bestimmte funktionelle, berechenbare Verteilung zeigen. Solche Gesetzmäßigkeiten ergeben sich beim äußeren l. e. Effekt *dünner Schichten*. Bei schwach absorbierenden Nichtleitern ist hier den Kurven der Reflexion, Absorption und der Durchlässigkeit ein periodischer Wellenzug überlagert. Damit bietet sich ein scharfes Kriterium für den Zusammenhang zwischen Licht und l. e. Strom, indem die dreifache Übereinstimmung hinsichtlich der relativen Größe der Schwankungsamplituden, der Phase und der Periode gefordert wird.

Messungen an dünnen Schichten sind in *dieser* Richtung erst *einmal* durchgeführt worden[1]), und zwar nur mit dem *unzerlegten* Licht einer Quarzlampe und ohne theoretische Nachrechnung in diesem Sinne. Im Vorjahr[2]) habe ich selbst einige Meßreihen (mit *monochromatischem* Licht) veröffentlicht und auch eine theoretische Deutung mitgeteilt. Es ergab sich das bemerkenswerte Resultat, daß eine restlose Übereinstimmung der l. e. Kurve bezüglich der drei angeführten Punkte einzig und allein mit dem Wellenzug der *Lichtintensität in der Oberfläche der Schicht*, keineswegs aber mit dem *gesamtabsorbierten* Licht besteht. Die Differenzen sind so groß, daß sie nicht im entferntesten auf Meßungenauigkeiten zurückgeführt werden könnten. Wir werden somit zur Erkenntnis gebracht, daß der (zumindest für den experimentellen Befund maßgebende) l. e. Umsatz nicht in der ganzen Schicht, sondern nur in der *Oberflächengrenze* vor sich geht. Hierfür spricht auch der beobachtete Abfall des l. e. Stromes bei der Beleuchtung von der *Rück*seite der Kathode: die Kurve zeigt mit *zunehmender* Schichtdicke, also *wachsender* Absorption, einen *abfallenden* Verlauf[3]).

Die hier vertretene Auffassung wird plausibel, wenn man bedenkt, daß einerseits der Abfall der Lichtintensität an der Oberfläche der Schicht sehr stark ist, andererseits die im Innern der Schicht exzitierten schwachen Kathodenstrahlen (ob sie nun elektronentheoretisch oder undulatorisch aufgefaßt werden) infolge ihrer starken Absorption kaum die Schichtoberfläche erreichen werden. Schon diese Vorstellung[4]) legt es nahe, idealisierend so zu rechnen, als ob für den l. e. Energieumsatz nur die Intensitätsverhältnisse in der Oberfläche der Schicht maßgebend wären.

---

[1]) A. Predwoditelew u. N. Netschaewa, ZS. f. Phys. **29**, 332, 1924. — [2]) F. Hlučka, ebenda **81**, 516, 1933. — [3]) H. Goldschmidt u. H. Dember, ZS. f. techn. Phys. **7**, 137, 1926. — [4]) Für dünne *Metall*schichten ist dieser Standpunkt bereits in verschiedenen Arbeiten vertreten und danach ein Absorptionskoeffizient der Elektronen bzw. eine praktisch wirksame Schichttiefe ermittelt worden (siehe z. B. Goldschmidt u. Dember, l. c., Partzsch u. Hallwachs, Ann. d. Phys. **41**, 247, 1913; R. Schulze, Dissertation 1933).

Zur weiteren Bekräftigung dieser Auffassung sei hier eine Meßreihe angeführt, womit zugleich ein früherer Versuch einer theoretischen Deutung richtiggestellt werden soll. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich unter der Annahme, daß der l. e. Strom der gesamten absorbierten Lichtmenge proportional sei, eine Meßreihe an dünnen Fuchsinschichten im unzerlegten Licht einer Quarzlampe[2]) nachgerechnet. Da die Periode des Wellenzuges in den Lichtkurven durch λ/n bestimmt wird (λ/n = Wellenlänge in der Schicht[3])], ein Wellenzug gleichbleibender Periode aber auch im *un*zerlegten Licht erhalten wurde, können hier nur solche Wellenlängen praktisch wirksam gewesen sein, für welche λ/n = const ist. Das ist bei dem starken Abfall der Intensität des Hg-Spektrums im Ultraviolett immerhin möglich. Aus den bekannten optischen Daten des Fuchsins ergaben sich zwei Wellenlängen (im Rot und Violett), für welche obige Bedingung zutraf; für das Ultraviolett mußte diese Nachprüfung in Ermangelung der optischen Daten allerdings entfallen. Da ich im Violett wegen der dort liegenden Eigenschwingung eine selektive Stelle vermutete [welche Vermutung ich durch spätere Versuche bestätigt fand[4])], rechnete ich für $\lambda = 404$ mμ das absorbierte Licht, dessen Kurvenverlauf eine vollständige Anpassung an den l. e. gemessenen Wellenzug ergab. Trotzdem habe ich später eingesehen, daß diese Wellenlänge doch wohl nicht überwiegend wirksam gewesen sein wird, weil die l. e. Kurve von dort an so stark ansteigt, daß das Ultraviolett stärker zur Geltung kommt[5]). Die trotzdem gelungene Anpassung kann hier aber so erklärt werden, daß die Absorptionsformel für die optischen Daten des Silbers (das als Unterlage der Farbstoffschicht diente) im *Sichtbaren* (sehr kleines n, sehr großes $\varkappa$) *große* Schwankungsamplituden ergibt, während dies im Ultraviolett nicht der Fall ist. Bei der Quarzlampe ist praktisch der Wellenbereich 280 bis 240 mμ am stärksten wirksam. Offenbar muß hier die Dispersionskurve einen derartigen Verlauf haben, daß sich der Betrag λ/n ungefähr konstant ergibt. Da die Absorptionskurve eine starke Durchlässigkeit bei 280 mμ erkennen läßt[6]), war mit der Vorschaltung eines Fuchsinfilters und Benutzung der Quarzlampe ein Mittel gegeben, den Wellenbereich bei 280 mμ für die l. e. Wirkung praktisch zu isolieren. In dieser Weise wiederholte ich den Versuch der russischen Forscher und erhielt einen Wellenzug des l. e. Stromes, der mit dem dort gemessenen bezüglich Periode und Phase übereinstimmt, weniger gut bezüglich der Größe der relativen Schwankungsamplituden und gar nicht bezüglich der mittleren

[1]) F. Hlučka, ZS. f. Phys. **38**, 589, 1926. — [2]) Durchgeführt von A. Predwoditelewu. N. Netschaewa, l. c. — [3]) l. c. S. 591. — [4]) F. Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 66, 1933. — [5]) F. Hlučka, ebenda **81**, 521, 1933. — [6]) l. c. S. 524.

Steigung der Kurve. Für die Anpassung an die Periode muß ein Brechungsindex $n = 0{,}9$ bei $\lambda = 280\ \mathrm{m}\mu$ angenommen werden, was nach dem Verlauf der Absorptionskurve dort sehr wohl zu vermuten ist. Wird nun die Intensität des Lichtes in der Oberfläche der Schicht berechnet, so ergibt dies einen Wellenzug, der sich den Beobachtungen sehr gut anpaßt (Fig. 2). Die Berechnung erfolgte in der früher[1]) angegebenen Weise, wobei die reflektierte Lichtintensität sich nach der Formel

$$J_R = \frac{A\,\mathrm{Cos}\,4\pi\varkappa_2\frac{d}{\lambda_2} + B\,\mathfrak{Sin}\,4\pi\varkappa_2\frac{d}{\lambda_2} + c\cos 4\pi\frac{d}{\lambda_2} + d\sin 4\pi\frac{d}{\lambda_2}}{a\,\mathrm{Cos}\,4\pi\varkappa_2\frac{d}{\lambda_2} + b\,\mathfrak{Sin}\,4\pi\varkappa_2\frac{d}{\lambda_2} + c\cos 4\pi\frac{d}{\lambda_2} + d\sin 4\pi\frac{d}{\lambda_2}}, \quad (2)$$

$$A = \left[\left(n_2 - \frac{n_3}{n_2}\right)^2 + (n_3 - 1)^2 + \varkappa_3^2 n_3^2\left(1 + \frac{1}{n_2^2}\right)\right],$$

$$B = 2\left[\left(n_2 - \frac{n_3}{n_2}\right)\cdot(n_3 - 1) - \frac{\varkappa_3^2 n_3^2}{n_2}\right],$$

$$a = \left[\left(n_2 + \frac{n_3}{n_2}\right)^2 + (n_3 + 1)^2 + \varkappa_3^2 n_3^2\left(1 + \frac{1}{n_2^2}\right)\right],$$

$$b = 2\left[\left(n_2 + \frac{n_3}{n_2}\right)(n_3 + 1) + \frac{\varkappa_3^2 n_3^2}{n_2}\right],$$

$$c = \left[(1 + \varkappa_3^2)\cdot\left(n_3^2 - \frac{n_3^2}{n_2^2}\right) - (n_2^2 - 1)\right],$$

$$d = -2\varkappa_3 n_3\left(n_2 - \frac{1}{n_2}\right),$$

bestimmt, wobei die optischen Daten folgende Werte haben: für das Fuchsin $n_2 = 0{,}892$, $\varkappa_2 = 0{,}0117$ (aus Absorptionsmessungen bestimmt), für Silber $n_3 = 1{,}51$ und $\varkappa_3 = 0{,}795$ (nach Minor),

$$\lambda_2 = \frac{\lambda}{n_2} = \frac{0{,}280}{0{,}892} = 0{,}314\,\mu\,.$$

Für die Kurve der russischen Forscher würde die Anpassung nicht so gut zutreffen, weil eben das praktisch wirksame Licht nicht so gut monochromatisch war. Die berechnete Kurve muß allerdings noch durch Hebung entsprechend der Kurve h (Fig. 2) dem Verlauf des l. c. Stromes angepaßt werden. Diese kontinuierliche Zunahme für dünne Schichten liegt im Sinne

[1]) l. c. S. 519.

der schon früher bei derart schlecht leitenden Schichten gemachten Erfahrungen, wonach für stärkere Schichten der Photostrom nahezu verschwindet. Elektronentheoretisch wurde dies so gedeutet[1]), daß die mit zunehmender Schichtdicke immer besser isolierte positive Aufladung der äußersten Oberflächenschicht die aus dem Innern nachrückenden Elektronen immer mehr abbremst. Ein l. e. Effekt des *Trägermetalls* äußert sich erst bei Schichtdicken unter 0,1 μ (was an der Lage des Punktes P bei $d = 16{,}5\,\mathrm{m}\mu$ zu erkennen ist).

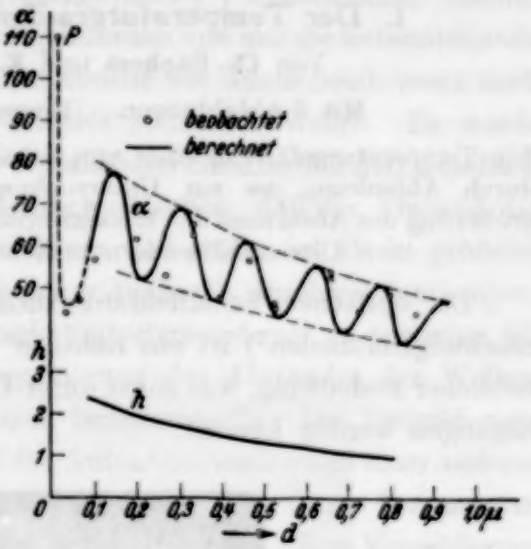


Fig. 2.

Für diese äußerst dünnen Schichten ($d = 0$ bis 0,1 μ) gelten übrigens (wenigstens soweit man dies für *Metalle* festgestellt hat) besondere Gesetzmäßigkeiten, die noch nicht völlig geklärt sind. So ergibt sich hier hinsichtlich der Ausbeute eine günstigste Schichtdicke im Bereich von 10 bis 40 mμ[2]), außerdem ändern auch die optischen Konstanten hier ihre Werte. Mit Schichten von *Nicht*leitern werden solche Messungen allerdings kaum durchzuführen sein, da sich die Mitwirkung des erforderlichen Trägers nicht ausschalten läßt.

Herrn Prof. Dr. E. Lohr spreche ich hiermit für die stets gewährte freundliche Unterstützung meinen herzlichen Dank aus.

Brünn, Physik. Institut d. Deutschen Techn. Hochschule, April 1934.

---

[1]) Siehe z. B. W. Pauli, Ann. d. Phys. **40**, 685, 1913; H. Göthel, ebenda **9**, 871, 1931. — [2]) O. Stuhlman, Phys. Rev. (2) **20**, 65, 1922, ferner Schulze, Diss. 1933.

Fehlerquellen bei optischen Schallfelduntersuchungen.

I. Der Temperaturgradient vor dem Sendequarz.

Von **Ch. Bachem** und **E. Hiedemann** in Köln.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1934.)

Ein Temperaturgefälle in einer von Schallwellen durchsetzten Flüssigkeit kann durch Ablenkung des zur Untersuchung benutzten Lichtbündels eine Vergrößerung des Abstandes der Wellenfronten vortäuschen. Vorteile der Steuerung von Ultraschallsendern mittels Quarzen in Vario-Haltern.

Bei optischen Schallfelduntersuchungen mit Hilfe unserer Sichtbarmachungsmethoden[1]) ist ein richtiger Verlauf des Strahlenganges von erheblicher Bedeutung, weil sonst unter Umständen bemerkenswerte Irrtümer begangen werden können.

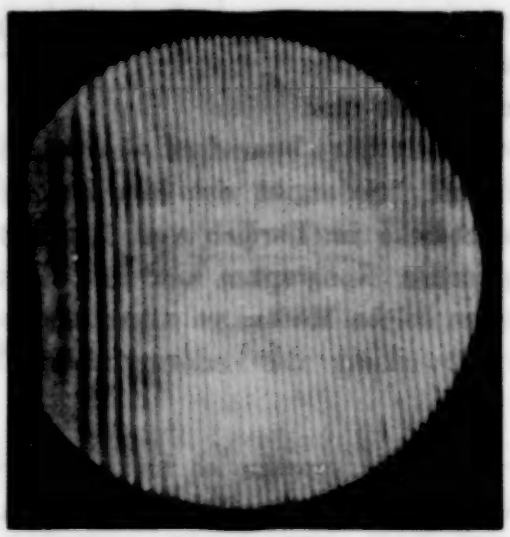


Fig. 1. Scheinbare Vergrößerung des Abstandes der Wellenfronten vor dem Sendequarz.

Die Streifenabstände sind ja bei paralleler Lichtführung praktisch gleich der halben Wellenlänge, während sie bei Divergenz des einfallenden Lichtbündels erheblich breiter erscheinen können[2]).

---

[1]) Ch. Bachem, E. Hiedemann u. H. R. Asbach, ZS. f. Phys. **87**, 734, 1934; Nature **133**, 176, 1934; Ch. Bachem, ZS. f. Phys. **87**, 738, 1934. — [2]) Kürzlich haben P. Debye, H. Sack u. F. Coulon (C. R. **198**, 922, 1934) eine neue Deutung unserer Sichtbarmachungsmethoden gegeben. Sie beschreiben darin eine der unsrigen sonst völlig analoge Anordnung — im Lichtbild vorgeführt durch Ch. Bachem in der Gautagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Aachen am 3. Februar 1934 —, die aber konvergentes Licht benutzt und daher für exakte Schallfelduntersuchungen usw. wohl kaum brauchbar sein dürfte.

Für unsere Schallfelduntersuchungen verwenden wir daher immer nur parallele Strahlenbündel. Um die Vergrößerung des Abstandes der Wellenfronten in unmittelbarer Nähe des Sendequarzes[1]) festzustellen, machte H. R. Asbach auf Anregung des Letztgenannten von uns die nebenstehende Aufnahme (Fig. 1) des Schallfeldes unmittelbar vor einem Sendequarz nach der Methode der Sichtbarmachung mittels stehender Wellen. Es wurde dabei sorgfältig auf Parallelität des einfallenden Strahlenbündels geachtet.

In der Abbildung (Fig. 1) ist deutlich zu sehen, daß der Abstand der Wellenfronten unmittelbar vor dem Quarz viel größer ist als in größerer Entfernung. Dies Verhalten entspricht zwar qualitativ durchaus demjenigen, welches nach der Theorie des Ultraschallinterferometers[1]) zu erwarten ist. Quantitativ aber beträgt diese Vergrößerung des Abstandes der Wellenfronten ein Mehrfaches der theoretisch berechneten[2]). Die Vergrößerung des Abstandes der Wellenfronten auf der Aufnahme mußte also einer anderen Ursache zugeschrieben werden. Es lag nahe, diese in einer Temperaturerhöhung in unmittelbarer Nähe des Quarzes zu suchen. Eine Vergrößerung der Schallwellenlänge durch die Temperaturerhöhung kam als Ursache allerdings nicht in Frage, da die Änderung der Wellenlänge mit der Temperatur entgegengesetzt gewirkt haben würde, und zudem eine unwahrscheinlich große Temperaturdifferenz zur Voraussetzung gehabt haben würde. Die Verbreiterung des Abstandes wird vielmehr durch das in der Nähe des Sendequarzes vorhandene Temperaturgefälle und die dadurch bedingte stetige Änderung des Brechungsindex vorgetäuscht, und zwar in der Weise, daß derjenige Teil des einfallenden Lichtbündels, der dicht an der Quarzfläche eintritt, divergent wird (Optik geschichteter Medien).

Die Divergenz des austretenden Strahlenbündels mußte, nach der Fig. 1 zu schließen, so groß sein, daß der Temperaturgradient in unmittelbarer Nähe des Quarzes eine recht erhebliche Größe haben mußte. Dies konnte mit einer vereinfachten Wienerschen Anordnung leicht nachgewiesen werden.

Die Fig. 2 zeigt die Beugungsfigur am Schallenwellengitter, wobei der Sendequarz mitten in dem durch die Küvette gesandten Lichtbündel stand. Zu beiden Seiten des Beugungsspektrums sieht man das durch das, mit wachsender Entfernung vom Quarz abnehmende, Brechungsindexgefälle entstandene Lichtband. Um dieses auf der Photographie deutlich sichtbar zu machen, mußte die Beugungsfigur etwas überbelichtet werden.

---

[1]) Siehe z. B. E. Grossmann, Phys. ZS. **35**, 83, 1934. — [2]) Herrn Dr. E. Grossmann-Jena möchten wir bei dieser Gelegenheit für ausführliche briefliche Diskussionen über diesen Gegenstand danken.

Gelegentlich wurde auch — z. B. um die Abnahme des Brechungsindexgefälles mit der Entfernung vom Quarz zu kontrollieren — die eigentliche Wienersche Anordnung zur Untersuchung von Brechungsindexgefällen unter Verwendung eines spaltförmig begrenzten parallelen Bündels benutzt. Bei dieser Anordnung macht sich außer der bekannten Verzerrung des Spaltbildes noch ein weiterer Effekt bemerkbar, nämlich die von R. Lucas und P. Biquard[1]) nachgewiesene Verbreiterung eines engen Lichtbündels durch die geometrisch-optische Wirkung der von Ultraschallwellen durchsetzten Flüssigkeit.

In der Fig. 2 ist das Lichtband von horizontalen dunkleren Streifen durchzogen. Diese rühren lediglich von der Art unserer Lichtquelle her. Für

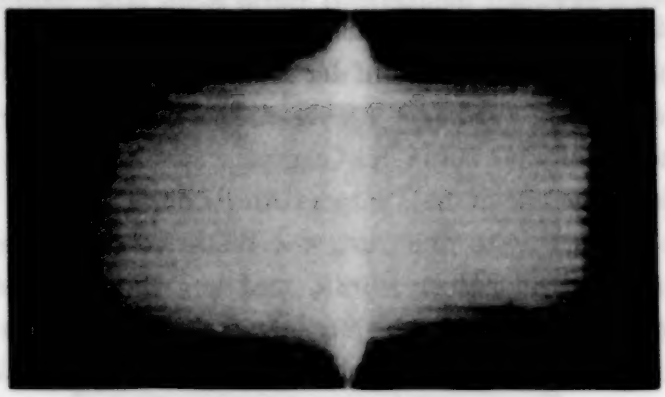


Fig. 2. Optischer Nachweis des Temperaturgradienten an dem Sendequarz.

längere optische Untersuchungen ist nämlich die Benutzung einer Bogenlampe recht unbequem. Wir benutzen daher eine Spezialglühlampe von 12 Volt und 100 Watt, die nach unseren Angaben von der Radium-Elektrizitäts-Gesellschaft in Wipperfürth hergestellt und uns liebenswürdigst zur Verfügung gestellt wurde[2]). Diese Lampe, welche sich ausgezeichnet bewährt hat, besteht aus einer kurzen, sehr eng gewickelten Wolframspirale. Die dunkleren horizontalen Streifen rühren daher, daß eine Spirale statt eines Fadens benutzt werden mußte.

Aus der Fig. 2 läßt sich unter Verwendung der Tabellenwerte für die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur die Größe des Temperaturgradienten berechnen. In unserem Fall betrug sie etwa 100^0 pro Zentimeter dicht vor dem Quarz. Das entspricht der Größenordnung,

[1]) R. Lucas u. P. Biquard, Journ. de phys. et le Radium **3**, 464, 1932. — [2]) Auch an dieser Stelle sei der Radium-Elektrizitäts-Ges. gedankt für die große Mühe und Sorgfalt, welche sie auf die Herstellung für unsere Zwecke besonders geeigneter Lampen verwendet hat.

die man erwarten mußte, um die Vergrößerung des Abstandes der Wellenfronten zu erklären[1]).

Die Einstellung des stationären Zustandes des Temperaturgefälles läßt sich mit der genannten Anordnung sehr schön beobachten und einem größeren Auditorium vorführen. Nach Einschalten des Senders zeigt sich sofort die Beugungserscheinung am Schallwellengitter. Gleichzeitig wachsen zu beiden Seiten der Beugungsbilder die durch das Temperaturgefälle abgelenkten Lichtbänder heraus, und zwar langsam genug, um die Erreichung des stationären Zustandes in unmittelbarer Nähe des Quarzes, d. h. die Erreichung der maximalen Ablenkung bequem verfolgen zu können.

Es wurde übrigens bei diesen Untersuchungen ein Schallsender benutzt, dessen Quarz von einem quarzgesteuerten Sender betrieben wurde. Zur Steuerung des Senders verwendeten wir einen Quarz in Vario-Halterung der Firma Dr. Steeg & Reuter (Bad Homburg v. d. H.). Die Vario-Halter sind für diese Anordnung besonders geeignet, da sie eine Änderung der Frequenz in einem bestimmten Bereiche zulassen, wodurch die Einstellung von Schallsende- und Steuer-Quarz aufeinander ungemein erleichtert wird. Die Quarzsteuerung des Senders wurde hier angewendet, um die Frequenzänderung durch kapazitative Einflüsse zu vermeiden — ein in einer Flüssigkeit schwingender Quarz läßt sich ja erheblich ziehen[2]) —; sie hat aber noch einen weiteren erheblichen Vorteil, wegen dessen sie in bisher noch unveröffentlichten Messungen von H. R. Asbach und dem Letztgenannten von uns zuerst verwendet wurde. Die Quarze in Vario-Halterung werden von der genannten Firma mit einer sehr genauen Eichung geliefert. Steuert man dann den Hochfrequenzsender mit einem solchen Quarz, so ist für die meisten Zwecke eine besondere Frequenzmessung unnötig, da die Frequenz durch den Steuerquarz mit großer Genauigkeit festgelegt ist.

Über weitere interessante Fehlerquellen soll in einer späteren Notiz berichtet werden.

Der Johann-Hamspohn-Stiftung an der Universität Köln und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken wir die zur Durchführung der Arbeit notwendigen Mittel.

Köln, Abteilung für Elektrolytforschung am Physikal. Inst. d. Univers.

---

[1]) Herrn Dr. E. Grossmann verdanken wir den Hinweis, daß schon die geringere Schärfe der Streifen in der Nähe des Sendequarzes eine optische Ursache nahelege. — [2]) E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Phys. ZS. **34**, 494, 1933.

Temperatur und Diamagnetismus.

I. Teil. Die Suszeptibilitäten einiger aromatischer Flüssigkeiten.

Von **S. S. Bhatnagar, M. B. Nevgi** und **Mohan Lal Khanna** in Lahore (Indien).

(Eingegangen am 25. März 1934.)

Bei Untersuchungen über die Suszeptibilitäten einiger Emulsionen fiel es uns auf, daß die U-Rohr-Methode von Piccard und Bauer, wie auch die von uns benutzte Modifikation dieser Methode eigentümliche Erscheinungen zeigte, wenn infolge von Temperaturänderungen die Benetzung sich änderte. Diese Beobachtung und die von Cabrera und Fahlenbrach[1]) an einigen Ergebnissen von R. N. Mathur[2]) geübte Kritik veranlaßten uns, die Beziehungen zwischen Temperatur und Diamagnetismus aufs neue einer gründlichen Untersuchung zu unterziehen. Die Experimentaluntersuchungen von Mathur, die später von Bhatnagar, Mathur und Azim[3]) gewissen theoretischen Schlüssen zugrunde gelegt wurden, waren nach der U-Rohr-Methode ausgeführt, während Cabrera und Fahlenbrach eine von Dorfman und Kikoin[4]) vorgeschlagene Methode versuchten.

Zur Geschichte des Gegenstandes ist kurz zu sagen, daß Curie mit wenigen Ausnahmen eine Unabhängigkeit des Diamagnetismus von der Temperatur gefunden hatte. Honda[5]) konnte dann die Zahl der Ausnahmen vermehren; er fand, daß die spezifische Suszeptibilität beim Tellur und Jod mit der Temperatur abnimmt, während Silber und Germanium das umgekehrte Verhalten zeigen. Nach Ishiwara[6]) nimmt der Diamagnetismus mit steigender Temperatur ab. Sucksmith[7]) konnte zeigen, daß der Diamagnetismus beim Cäsium nach dem Schmelzen abnimmt. Oxley[8]) untersuchte mehrere feste Stoffe bei verschiedenen Temperaturen und fand einen plötzlichen Sprung von χ beim Schmelzen. Fahlenbrach[9]) fand für Äthylalkohol und Aceton eine schwache Abnahme der Suszeptibilität bei steigender Temperatur. Boeker[10]) hat einige organische Flüssigkeiten thermomagnetisch untersucht; die Suszeptibilität zeigte dabei eine geringe Änderung, die aber innerhalb der Versuchsfehler der Anordnung lag. Rao und Sivaramakrishnan[11]) gelangten zu ähnlichen Ergebnissen. Die endgültige Entscheidung ist in der Frage noch nicht gefallen; die Ergebnisse über den Diamagnetismus der gewöhnlichsten Flüssigkeit, nämlich von Wasser bei verschiedenen Temperaturen stimmen nicht miteinander

---

[1]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **85**, 568, 1933. — [2]) R. N. Mathur, Indian Journ. Phys. **5**, 207, 1931. — [3]) S. S. Bhatnagar, R. N. Mathur u. M. A. Azim, Phil. Mag. (7) **16**, 580, 1933. — [4]) J. Dorfman u. K. Kikoin, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **3**, 421, 1933. — [5]) K. Honda, Ann. d. Phys. **32**, 1027, 1910. [6]) J. Ishiwara, Tohoku Univ. Sci. Reports **9**, 231, 1920. — [7]) W. Sucksmith, Phil. Mag. **51**, 21, 1926. — [8]) A. S. Oxley, Phil. Trans. Roy. Soc. **214**, 109, 1914. — [9]) H. Fahlenbrach, Ann. d. phys. **13**, 270, 1932; **14**, 521, 1932. — [10]) G. F. Boeker, Phys. Rev. **43**, 756, 1933. — [11]) B. R. Rao u. G. Sivaramakrishnan, Indian Journ. Phys. **6**, 527, 1932.

überein. Die von Mathur[1]), Piccard und Johner[2]) gefundenen Werte nehmen mit der Temperatur zu, während die von Cabrera und Duperior[3]), Wills und Boeker[4]), Gaeger und Meyer und anderen eine Abnahme bei steigender Temperatur zeigen. Cabrera und Fahlenbrach[5]) haben ihre ursprüngliche Untersuchung wiederholt und behaupten jetzt, daß die Suszeptibilität des Wassers durch Ansteigen der Temperatur von 0 bis 100° C nicht beeinflußt wird.

Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um über die vorhandenen einander widersprechenden Aussagen zu einer Entscheidung zu gelangen.

Versuchsanordnung. Der für diese Untersuchung benutzte Apparat ähnelte dem von Bhatnagar und Mathur[6]) benutzten. Da die Benetzungsbedingungen der organischen Flüssigkeiten, insbesondere der aromatischen, denen des Wassers ganz entgegengesetzt sind, so ist es außerordentlich wichtig, das Rohr vollständig zu reinigen und zu trocknen, um alle sonst entstehenden Komplikationen zu vermeiden. Wir bemerkten, daß mit steigender Temperatur der Meniskus die Neigung zeigte, zu kleben und über größere Temperaturgebiete unregelmäßig zu steigen oder zu fallen, wenn sich an den Rohrwandungen nur die geringsten Wasserspuren befanden. Wir sind der Ansicht, daß einige der von uns in einer früheren Arbeit zitierten Ergebnisse von Mathur[7]) wegen dieses Fehlers irreführend sind.

Die Werte der magnetischen Suszeptibilität für verschiedene Temperaturen wurden nach der Gleichung

$$\chi = \frac{2\,g\,\Theta}{H^2} + \chi_L \cdot \frac{\varrho_L}{\varrho}$$

berechnet, wo χ = Suszeptibilität der Flüssigkeit,
χ_L = Suszeptibilität des Gases (in diesem Falle Luft),
ϱ_L = Dichte des Gases,
ϱ = Dichte der Flüssigkeit,
Θ = Mittlere Verschiebung des Meniskus sind.

Die Werte für ϱ_L in der obigen Gleichung wurden für verschiedene Temperaturen den Tabellenwerken entnommen und die Werte für ϱ wurden experimentell bestimmt. Die Werte für χ_L lassen sich bei verschiedenen Temperaturen ohne merkliche Fehler nach dem Curieschen Gesetz berechnen.

---

[1]) R. N. Mathur, Indian Journ. Phys. **5**, 207, 1931. — [2]) A. Piccard u. W. Johner, C. R. **191**, 589, 1930. — [3]) B. Cabrera u. A. Duperior, Journ. de phys. **6**, 121, 1925. — [4]) A. P. Wills u. G. F. Boeker, Phys. Rev. **42**, 681, 1932. — [5]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **82**, 759, 1933. — [6]) S. S. Bhatnagar u. R. N. Mathur, Phil. Mag. (7) **10**, 101, 1930. — [7]) S. S. Bhatnagar, R. N. Mathur u. M. A. Azim, l. c.

Versuchsergebnisse.

Tabelle 1. Benzol.

Temperatur °C	$-\chi \cdot 10^6$ B., N. und K.	$-\chi \cdot 10^6$ andere Autoren	χ_{70}/χ_{20}
20	0,712	0,712 (International Critical Tables)	1,006
70	0,716	—	

Tabelle 2. Nitrobenzol.

20	0,502 0,499 0,499 Mittel 0,500	0,499 (Oxley) 0,496 (Mathur) 0,509 (Cabrera)	1,016
70	0,508 0,508 0,508 Mittel 0,508	—	

Tabelle 3. α-Brom-Naphthalin.

20	0,567 0,574 0,574 Mittel 0,572	—	1,008
70	0,574 0,577 0,577 Mittel 0,576	—	

Tabelle 4. Chlorbenzol.

20	0,644 0,644 0,644 Mittel 0,644	0,639 (Pascal) 0,639 (Mathur)	1,008
70	0,650 0,650 0,650 Mittel 0,650	—	

Tabelle 5. Pyridin.

20	0,623 0,623 0,623 Mittel 0,623	0,623 (Pascal)	1,009
70	0,629 0,629 0,629 Mittel 0,629	—	

Tabelle 6. Anilin.

20	0,685 0,688 0,685 Mittel 0,686	0,692 (Oxley) 0,700 (Mathur)	1,009
70	0,690 0,695 0,691 Mittel 0,692	—	

Tabelle 7. Brombenzol.

Temperatur °C	$-\chi \cdot 10^6$ B., N. und K.	$-\chi \cdot 10^6$ andere Autoren	χ_{70}/χ_{20}
20	0,505 0,505 0,505 Mittel 0,505	0,482 (Mathur)	1,008
70	0,509 0,509 0,509 Mittel 0,509	—	

Tabelle 8. Anisol.

20	0,685 0,685 0,685 Mittel 0,685	0,672 (Pascal)	1,01
70	0,692 0,692 0,692 Mittel 0,692	—	

Tabelle 9. p-Cymol.

20	0,766 0,767 0,766 Mittel 0,7663	0,769 (Pascal)	1,01
70	0,774 0,774 0,774 Mittel 0,774	—	

Tabelle 10. m-Kresol.

20	0,670 0,670 0,670 Mittel 0,670	0,672 (Mathur) 0,669 (Cabrera)	1,009
70	0,676 0,676 0,676 Mittel 0,676	—	

Tabelle 11. m-Bromtoluol.

20	0,546 0,546 Mittel 0,546	—	1,012
70	0,553 0,553 Mittel 0,553	—	

Tabelle 12. Benzylchlorid.

20	0,678 0,678 0,678 Mittel 0,678	—	1,008
70	0,684 0,684 0,684 Mittel 0,684	—	

Diskussion der Ergebnisse. Aus der Betrachtung dieser Tabellen geht hervor, daß der Diamagnetismus aromatischer Flüssigkeiten im allgemeinen temperaturunabhängig ist. Jedoch müssen die folgenden Punkte berücksichtigt werden:

Der Gasraum oberhalb des Flüssigkeitsmeniskus muß teilweise mit dem Dampf der betreffenden Flüssigkeit erfüllt sein. Bisher haben die Forscher sich mit der Annahme begnügt, daß der Gasraum über der Flüssigkeit völlig von reiner Luft erfüllt sei. Es ist klar, daß diese Korrektion auf teilweise Erfüllung des Gasraumes durch den Dampf der Flüssigkeit in Betracht gezogen werden muß, besonders bei hohen Temperaturen.

Es sei das Gasvolumen über dem Flüssigkeitsmeniskus V und ϱ_L und ϱ_D seien die Dichten von Luft bzw. dem Dampf bei der hohen Temperatur. Ist V_1 das durch Dampf ersetzte Volumen, so ist $(V - V_1)$ das zurückbleibende Luftvolumen; daher ist

die Masse der Luft $= (V - V_1)\,\varrho_L$
und die Masse des Dampfes $= V_1\,\varrho_D$.
Die gesamte Gasmasse ist also $= (V - V_1)\,\varrho_L + V_1\,\varrho_D$.

Setzen wir für die Gasdichte ϱ_M, so ist

$$\varrho_M = \frac{(V - V_1)\,\varrho_L + V_1\,\varrho_D}{V},$$

$$= \frac{V - V_1}{V} \cdot \varrho_L + \frac{V_1}{V}\,\varrho_D = \varrho_L - \frac{V_1}{V}\,\varrho_L + \varrho_D \cdot \frac{V_1}{V}. \qquad (1)$$

Setzen wir für V_1/V irgendeine Konstante C, so wird aus Gleichung (1):

$$\varrho_M = \varrho_L - C\,\varrho_L + C\,\varrho_D,$$

oder

$$\varrho_M = (1 - C)\,\varrho_L + C\,\varrho_D. \qquad (2)$$

Setzen wir diese Gasdichte ϱ_M in die Gleichung zur Bestimmung der Suszeptibilität, so erhalten wir:

$$\chi = \frac{2\Theta g}{H^2} + \chi_L \frac{\varrho_L (1 - C)}{\varrho} + \chi_{\text{Dampf}} \frac{C\,\varrho_D}{\varrho}. \qquad (3)$$

Bei gewöhnlichen Temperaturen können wir den Dampf der Flüssigkeit vernachlässigen, daher ist das von ihm eingenommene Volumen praktisch Null und $V_1/V = C = 0$ und damit wird aus Gleichung (3)

$$\chi = \frac{2\Theta g}{H^2} + \chi_L \frac{\varrho_L (1 - 0)}{\varrho} = \frac{2\Theta g}{H^2} + \chi_L \frac{\varrho_L}{\varrho}, \qquad (4)$$

die Gleichung, die wir im allgemeinen für unsere Rechnungen benutzen. Wir wollen jetzt die Gleichung (3) näher betrachten. Vergleichen wir das zweite Glied $\chi_L \frac{\varrho_L (1 - C)}{\varrho}$ mit dem zweiten der Gleichung (4), $\chi_L \frac{\varrho_L}{\varrho}$, so finden wir, daß

$$\chi_L \frac{\varrho_L (1 - C)}{\varrho} < \chi_L \cdot \frac{\varrho_L}{\varrho},$$

da C eine positive numerische Konstante ist. Es wird also der paramagnetische Beitrag mit steigender Temperatur abnehmen, mit dem Ergebnis, daß der diamagnetische Teil entsprechend zunimmt. Ferner erscheint das dritte Glied in Gleichung (3) nur bei höheren Temperaturen und bildet einen weiteren Beitrag für den Diamagnetismus in dieser Gleichung. Auch dies wird also eine geringe Zunahme in dem Betrage der diamagnetischen Suszeptibilität der Flüssigkeit verursachen.

Honda hat gezeigt, daß die magnetische Suszeptibilität durch

$$\chi = \chi_p + \chi_d$$

dargestellt werden kann, wo χ_p und χ_d den paramagnetischen bzw. diamagnetischen Beitrag zur Suszeptibilität χ bedeuten. χ_p neigt zur Abnahme mit steigender Temperatur; entsprechend wird χ zunehmen. Vor kurzem hat van Fleck[1]) auf Grund der Quantenmechanik einen Ausdruck für den molekularen Magnetismus abgeleitet, der in die Form

$$\chi = P_x + P_y - D$$

gebracht werden kann; hier ist P_x paramagnetisch und temperaturabhängig, P_y ist ein kleiner temperaturunabhängiger paramagnetischer Beitrag und D ist der reine diamagnetische Beitrag. Bei Stoffen, für die P_x ausschlaggebend ist, wird χ mit der Temperatur ansteigen. Cabrera[2]) ist der Ansicht, daß bei höheren Temperaturen, die weit genug vom Schmelzpunkt entfernt sind, ein reiner α-Zustand, der durch eine bestimmte Elektronenkonfiguration gegeben ist, erreicht wird; entsprechend existiert bei tieferen Temperaturen, die weit genug unterhalb des Schmelzpunktes liegen, ein anderer reiner Zustand, der β-Zustand, der durch eine andere bestimmte Elektronenkonfiguration (die von der des α-Zustandes völlig verschieden ist) gegeben ist. Zwischen diesen beiden extremen Gebieten, d. h. in der Nähe des Schmelzpunktes der Substanz kann eine Mischung der beiden vorhanden

---

[1]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **31**, 587, 1928; vgl. auch J. Farquharson, Phil. Mag. **14**, 1005, 1932. — [2]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **85**, 568, 1933.

sein. Ferner stellt er fest, daß im allgemeinen eine Flüssigkeit diamagnetischer ist als der feste Körper. Man kann daher mit einiger Wahrscheinlichkeit ein Ansteigen des Diamagnetismus mit der Temperatur erwarten, da bei tieferen Temperaturen die betrachtete Flüssigkeit eine Mischung von α- und β-Zustand sein kann, (wobei der α-Zustand überwiegt), während sie bei höheren Temperaturen vielleicht nur im α-Zustand existieren kann. Hiernach sollte man mit steigender Temperatur ein Ansteigen der diamagnetischen Suszeptibilität der Flüssigkeiten erwarten.

Unsere Ergebnisse weisen in die Richtung dieser Betrachtungen, wenn wir auch diese Werte noch weiter mit der magnetischen Interferenzwaage und mit der Dorfman-Kikoinschen Anordnung untersuchen wollen, die Cabrera benutzt hat; und zwar wollen wir insbesondere Stoffe untersuchen, die gelatinös und zweiphasig sind, wie die Salze der höheren Fettsäuren, Lösungen von Kautschuk und Nitrocellulose in verschiedenen Lösungsmitteln und die sogenannten flüssigen Kristalle. Das Auftreten magnetischer Anisotropie bei den aromatischen Verbindungen, besonders für die Verbindungen wie Nitrobenzol und die magneto-optische Rotation weisen immer noch darauf hin, daß die aromatischen Verbindungen von den aliphatischen völlig verschieden sind.

Wir benutzen diese Gelegenheit, Herrn Prof. Cabrera für seine Sonderdrucke zu danken.

Lahore (Indien), University Chemical Laboratories.

Über das Raman-Spektrum des Äthylalkohols.

Von **G. Bolla** in Mailand.

Mit 11 Abbildungen. — (Eingegangen am 25. April 1934.)

Das Raman-Spektrum des durch 2537 Å Hg erregten Äthylalkohols wurde mittels eines Spektrographen mit großem Auflösungsvermögen untersucht. Die Raman-Linien des Äthylalkohols sind wirkliche und eigentliche Banden mit Halbwertsbreiten, die zwischen 15 und 45 cm^{-1} liegen. Es wird eine sehr breite Bande bei 3360 cm^{-1} beobachtet, die der OH-Gruppe des Moleküls CH_3CH_2OH zugeschrieben werden muß.

Kürzlich ist auch in dieser Zeitschrift über die Breite der Raman-Linien berichtet und darauf hingewiesen worden, daß zur Erzielung nennenswerter Ausmessungen von Halbwertsbreiten (HWB.) die Anwendung von Spektrographen mit beträchtlichem Auflösungsvermögen erforderlich sei. Ich berichte hiermit über eine auf die Messung von HWB. hinzielende Untersuchung, die den gestellten Anforderungen zu entsprechen scheint.

1. Der Spektrograph. Ich habe das Raman-Spektrum des durch 2537 Å Hg einer Niederdrucklampe von Heraeus erregten Äthylalkohols mittels eines im hiesigen Institut konstruierten und mit der Quarzoptik des Hilger E_1 ausgestatteten Spektrographen aufgenommen. Dieser Spektrograph ist noch ein Autokollimator, doch trifft der Spalt, der in derselben Querschnittsebene des Dispersionsprismas mit dem Spektrum liegt, direkt auf die Kollimatorlinse und nicht erst durch das Totalreflexionsprisma, wie dies bei derartigen Instrumenten und auch bei E_1 gebräuchlich ist. Daher ist das Dispersionsprisma für keine auf einer Platte aufgenommene Linie in der Stellung des Minimums der Ablenkung, während es bei Verwendung des Totalreflexionsprismas in der Originalmontage Hilgers automatisch in der Minimumstellung befindlich ist, und zwar hinsichtlich derjenigen Linie, die die Mitte der Platte einnimmt. Ich habe den Spalt möglichst nahe an die photographische Platte gebracht, so daß für die Linien, die sich am äußersten, dem Spalt zunächst liegenden Ende der Platte befinden, das Prisma ungefähr ebensoweit vom Minimum der Ablenkung entfernt ist, wie für die am Ende der Platte in der Originalmontage Hilgers gelegenen Linien. Die kleine noch bestehende Ablenkung aus der Minimumstellung bedeutet eine leicht erhöhte (von ungefähr 0,1 Å/mm zwischen 2500 und 2800 Å) durchschnittliche Dispersion, gegenüber der Dispersion des E_1; die Qualität der Linien (Eisenbogen) ist in keiner Weise verändert: die Linien weisen die gleiche Feinheit wie die mit dem E_1 erhaltenen auf.

Der Spektrograph hat eine andere Charakteristik: seine Achse ist vertikal und nicht, wie gewöhnlich, horizontal gelagert. Diese besondere Anordnung hat sich durch die auf solche Weise ermöglichte Ausschaltung von Reflexionen und damit verbundene Lichtverluste bewährt, weil sich das Raman-Rohr in vertikaler Stellung befindet, indem auch die verwendete Heraeus-Lampe in vertikaler Stellung funktioniert: und so das zu untersuchende Raman-Licht direkt auf den Spalt „herabfließt". Ich habe nur für spektrophotometrische Zwecke eine Linse von ungefähr 40 cm Brennpunktsbreite benutzt. Die durchschnittliche Dispersion des Spektrographen beträgt zwischen 2500 und 2800 Å 1,7 Å/mm, d. h. 23 cm^{-1}/mm; das Auflösungsvermögen beträgt ungefähr 30000 um 2700 Å und gestattet daher die Trennung von Linien, die 1,4 cm^{-1} voneinander entfernt sind. Dieser Wert des Auflösungsvermögens wurde durch direkte Messungen von Linien mittlerer Intensität am Spektrogramm des Pfunds-Eisenbogens gewonnen. Sämtliche Spektrogramme, die zu diesen Messungen dienten, wurden mit einem Spalt von 30 μ, dem gleichen, wie er ständig für die Raman-Spektren verwendet wird, hergestellt.

Die Lichtstärke des Spektrographen ist gering, in Übereinstimmung mit dem niedrigen Öffnungsverhältnis von ungefähr 1 : 50. Jedenfalls ist es mir gelungen, das Raman-Spektrum des Äthylalkohols mit vier- bis sechsstündiger Exposition und mit einem Spalt von 30 μ, unter Anwendung von „Cappelli-ultrasensibili"-Platten, die vorteilhafte Ultraviolettempfindlichkeit und gute Gleichmäßigkeit haben, aufzunehmen. Die Expositionszeiten in diesen verhältnismäßig bescheidenen Grenzen zu halten, gelang erstens durch die beträchtliche Intensität der 2537 Å Hg-Linie der verwendeten Lampe, und zweitens durch die Charakteristiken der Apparatur. Von besonderer Bedeutung aber schien mir die Tatsache, daß die Frequenz des Erregerlichtes sich dem Gebiet der Absorptionsfrequenzen des Äthylalkohols nähere; bekanntlich[1]) nimmt unter diesen Bedingungen die Intensität der Ramanschen Streustrahlung bedeutend rascher zu, als wenn sie, wie allgemein angenommen, der vierten Potenz der Frequenz parallel ist.

2. Die Apparatur. Die verwendete Lampe ist, wie bereits gesagt, eine Heraeus-Niederdrucklampe, die mit 12 Å gespeist wird. Mit dieser Lampe wird eine streng monochromatische Erregung erzielt, da die 2535 Å-Linie sowie alle übrigen Linien bis zu 2800 Å im Vergleich mit der Intensität der 2537 Å eine völlig zu vernachlässigende Intensität haben. Um mich dieser

[1]) J. Rekweld, ZS. f. Phys. **68**, 543, 1931.

Tatsache zu vergewissern, habe ich das Erregerlicht mittels eines Quecksilberdampf-Filters bei ungefähr 250° C filtriert. Da die 2537 Å-Linie vom Filter vollständig absorbiert wird, kann man leicht die Wirkung anderer Hg-Linien beobachten. Die Spektrogramme zeigen, auch nach sehr langer Exponierung, keine durch 2537 Å und keine durch andere, speziell durch die 2535 Å-Linie erregten Raman-Linien. Die Apparatur ist im wesentlichen die wohlbekannte von Wood, nur daß der elliptische Spiegel aus chromiertem und geglättetem Messing besteht. Das Versuchsrohr hat einen Durchmesser von ungefähr 3 cm und ist 60 cm lang; es ist an den Enden mit ebenen direkt gelöteten Quarzplättchen verschlossen und der ganzen Länge nach von einer Quarzhülle umgeben. Durch den Zwischenraum von ungefähr 1 cm wird das Wasser der städtischen Wasserleitung geleitet und bei Verwendung mehrerer Öffnungen eine rasche Zirkulation erregt. Auf diese Weise wird die Temperatur der im Rohre befindlichen Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Exponierung praktisch konstant und gleichmäßig im ganzen Rohr gehalten: die Temperatur des Zirkulationswassers und der Leistungsverbrauch der von zwei Akkumulatorbatterien mit großer Kapazität (je eine 300 Ah) in Parallelschaltung gespeisten Lampe (12 A), sind konstant. In der Tat war in dem hier beschriebenen Versuch die Temperatur an den bestrahlten Stellen des Äthylalkohols 27° C und an den unbestrahlten ein wenig niedriger (25,5° C). Die Temperatur wurde durch einen Satz von acht sehr dünnen Kupfer-Konstantan-Thermoelementen gemessen, die, mit ihren Lötstellen ungefähr 8 cm voneinander entfernt, in unten verschlossenen dünnwandigen Glasröhrchen untergebracht sind; die Glasröhrchen befinden sich ständig in dem Versuchsrohr, an der Wandung entlang. Die Temperaturmessungen wurden während der Exponierung in Abständen von je einer Viertelstunde oder auch noch häufiger wiederholt.

Der verwendete Äthylalkohol ist der 99,9%ige Alkohol der Firma Erba, der mit der Bezeichnung „für chemisch-legale Analysen" versehen ist. Ich habe diesen Alkohol außerdem mit der Lund- und Bjerrum-Methode[1]) entwässert, indem ich ihn unter atmosphärischem Druck auf Magnesium und hierauf (bei reduziertem Druck und sehr langsam) direkt in das Versuchsrohr destillierte. Die Dichte des auf diese Weise entwässerten Alkohols wurde mit großer Sorgfalt gemessen: $D_4^{17} = 0{,}791\,85$ (auf Vakuum reduziert).

3. Die Wellenlängenbestimmung. Die direkt auf den Platten durch Interpolation mit Eisenlinien vorgenommenen Messungen der Wellenlängen der Raman-Linien haben nicht die Genauigkeit, welche die starke Dispersion

[1]) H. Lund u. J. Bjerrum, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **211**, 1931.

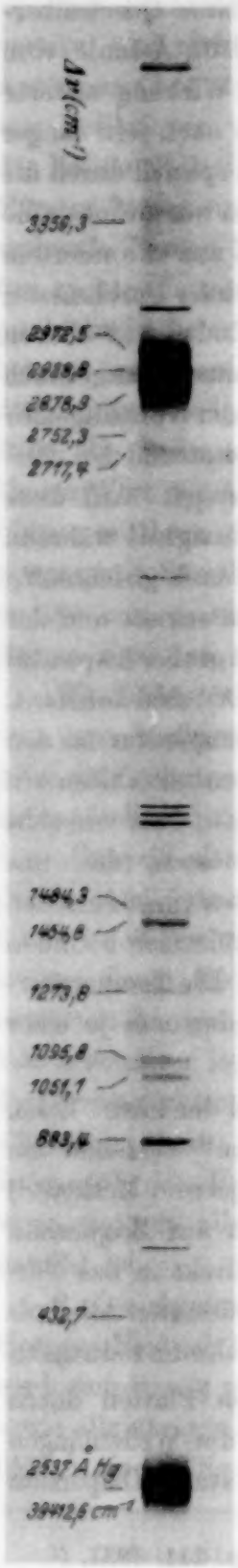


Fig. 1. Gesamtes Ramanspektrum des Äthylalkohols. Natürliche Größe.

gestattet, da es sich um sehr diffuse Linien handelt, die man auf dem Komparator nicht festhalten kann. Ich bin daher folgendermaßen vorgegangen: Auf jeder Platte wird dicht neben dem Spektrum des gestreuten Lichtes das Spektrum des Pfunds-Eisenbogens photographiert. Hierauf werden die beiden Spektren aufeinander folgend auf dem gleichen Papierstreifen mikrophotometriert, und zwar in der Weise, daß die beiden mikrophotometrischen Diagramme sich decken. Aus diesem Doppel-Mikrophotogramm lassen sich die Wellenlängen der Raman-Linien durch lineare Interpolation zwischen höchstens 10 Å voneinander entfernten Eisenlinien feststellen. Naturgemäß erschienen im allgemeinen die beiden mikrophotometrischen Diagramme um einige Zehntel Å voneinander verschoben; die diesbezügliche Korrektur ist aus der Differenz zwischen den Tabellenwerten der Hg-Linien und den durch Interpolation erhaltenen Werten der Rayleigh-Linien errechnet. Wenn man der Tatsache Rechnung trägt, daß die Registrierung der korrespondierenden Punkte der beiden Spektren, abgesehen von der erwähnten verschwindend kleinen Verschiebung, auf den gleichen Punkten der Papierstreifen erfolgt, so ergibt sich, daß die unvermeidlichen Unregelmäßigkeiten in der Dispersion auf den Mikrophotogrammen, sowohl auf dem einen als auch dem anderen mikrophotometrischen Diagramm, gleichmäßig auftreten. Die zu Hilfe genommene Interpolation ist daher erlaubt. Mit diesen Doppel-Mikrophotogrammen wird im ganzen wie mit den Platten vorgegangen; jedoch ist hier der große Vorteil geboten, daß die Wellenlängenbestimmung der Linien mit einer Sicherheit möglich ist, wie sie auf den Platten nicht erzielt werden kann, wenn die Linien unscharf sind. Es bleibt nun noch die „Zähnung" des mikrophotometrischen Diagramms, die die

Genauigkeit wesentlich beschränkt. Die möglichst definierten Raman-Linien wurden mit einem Fehler von ungefähr $\pm$ 0,05 Å, die weniger intensiven und sehr breiten Raman-Linien mit einem Fehler von ungefähr $\pm$ 0,5 Å bestimmt.

Die Mikrophotogramme wurden mit dem Mollschen Mikrophotometer Modell A hergestellt; Spaltbreite 15 μ. Ich habe zuweilen meine bereits beschriebene Vorrichtung[1]) benutzt, um die „Zähnung" der Diagramme möglichst zu eliminieren.

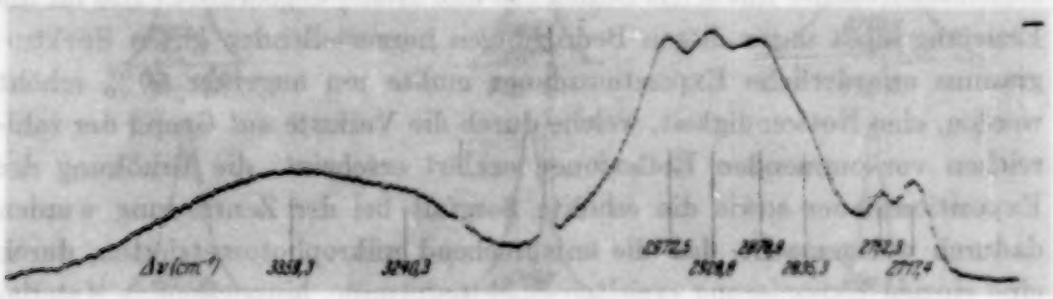


Fig. 2. Mikrophotogramme des Ramanspektrums des Äthylalkohols 2724—2773 Å. Übersetzungsverhältnis des Mikrophotometers 1 : 6,7.

Die Fig. 1 stellt eine Reproduktion des gesamten Spektrums in natürlicher Größe dar; die Fig. 2 und 3 geben Reproduktionen der Mikrophotogramme der beiden wichtigsten Liniengruppen.

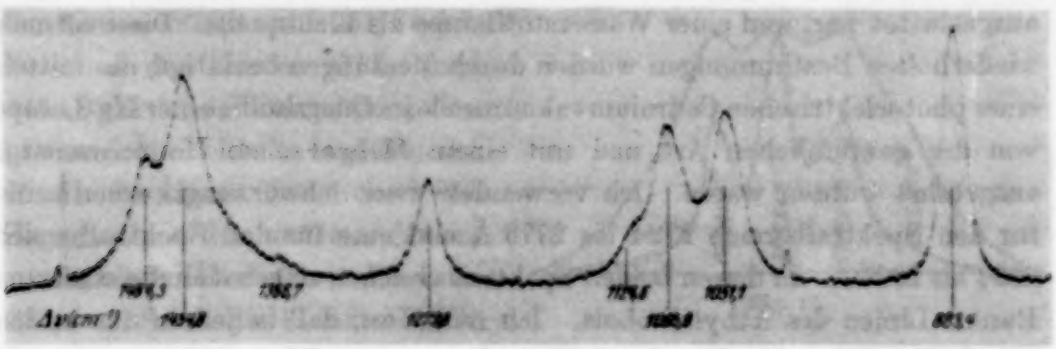


Fig. 3. Mikrophotogramme des Ramanspektrums des Äthylalkohols 2594—2635 Å. Übersetzungsverhältnis des Mikrophotometers 1 : 6,7.

4. Die HWB.-Bestimmung. Die Bestimmung der HWB. wurde auf Grund der in gewohnter Weise von den mikrophotometrischen Diagrammen abgeleiteten Intensitätskurven vorgenommen. Da die ausgearbeiteten Raman-Linien eine für die Mikrophotometrie hinreichende Breite haben, vermutete ich, daß sie die Marken für die Konstruktion der Schwärzungskurve direkt liefern könnten. Mittels leichten Modifizierungen in der

[1]) G. Bolla, N. Cim. 9, 224, 1932.

Apparatur und der Verwendung einer unmittelbar vor den Spalt des Spektrographen gestellten Linse von 40 cm Brennbreite, habe ich ohne Schwierigkeit Spektrogramme des gestreuten Lichtes erhalten, die die gleiche photographische Dichte in 12 mm Höhe aufweisen. Die Gleichmäßigkeit der photographischen Dichte wurde von Fall zu Fall, bei der mikrophotometrischen Prüfung von Spektrogrammen, kontrolliert. In Verbindung mit dem Spalt wurde unmittelbar hinter der Linse ein Zeisscher Platinstufenabschwächer mit sechs Stufen (10 mm Höhe) angeordnet. Die für die Erzielung eines unter diesen Bedingungen herzustellenden guten Spektrogramms erforderliche Expositionsdauer mußte um ungefähr 50% erhöht werden, eine Notwendigkeit, welche durch die Verluste auf Grund der zahlreichen vorkommenden Reflexionen erklärt erscheint; die Erhöhung der Expositionsdauer sowie die erhöhte Sorgfalt bei der Zentrierung wurden dadurch wettgemacht, daß die entsprechend mikrophotometrierten, durch eine einzige Exponierung erzielten Spektrogramme, hinreichendes Material für die Festhaltung der Schwärzungs- und Intensitätskurven, für die Bestimmung der HWB. und für die Analyse der Intensitätskurven selbst, boten.

Die Durchlässigkeit der verschiedenen Schichten des Platinstufenabschwächers war vorher mittels der spektrophotometrischen Methode der Abschwächung durch Änderung der Spaltbreite bestimmt worden, und zwar mit einem Hilger E_2-Spektrograph, der mit einem symmetrischen Spalt ausgestattet war, und einer Wasserstofflampe als Lichtquelle. Diese oftmals wiederholten Bestimmungen wurden durch Messungen bestätigt, die mittels einer photoelektrischen Cadmiumvakuumzelle in Quarzhülle, einer Hg-Lampe von der gewöhnlichen Art und mit einem Hilgerschen Monochromator ausgeführt worden waren. Ich verwendete zwei Schwärzungskurven: eine für den Spektralbereich 2724 bis 2773 Å und eine für den Spektralbereich 2594 bis 2635 Å. In diesen beiden Spektralbereichen zeigen sich die stärksten Raman-Linien des Äthylalkohols. Ich nahm an, daß in jedem der beiden Spektralbereiche die Empfindlichkeit der verwendeten Platten und die Absorption des Äthylalkohols konstant seien. In der Tat werden die Empfindlichkeit der Platten und der Absorptionskoeffizient des Alkohols innerhalb der beiden erwähnten Intervalle variieren, aber, da die Intervalle genügend klein sind, nicht in der Weise, daß dadurch die Resultate beeinflußt werden können. Die Schwärzungskurven für die in den beiden Intervallen enthaltenen Wellenlängen sind dann streng parallel.

Einige Linienprofile wurden durch die Zerlegung der Intensitätskurven gewonnen. Die Hypothese, die mich auf diese Zerlegung führte, ist die, daß die Linien symmetrisch seien; diese Hypothese stützt sich auf die Tatsache, daß die wenigen vollkommen isolierten Linien (1273,8 cm^{-1}, 883,4 cm^{-1})

symmetrisch sind, und sie wird durch die sich in allen Fällen zeigende Möglichkeit, daß mit dieser Hypothese eine regelmäßige Zerlegung der Kurven selbst zu erreichen ist, bestätigt.

5. Resultate. Die in den Fig. 4 bis 9 reproduzierten Kurven wurden nicht aus ein und demselben Spektrogramm hergeleitet, sondern aus ver-

Fig. 4.

Fig. 5.

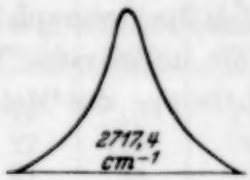


Fig. 6.

Fig. 7.

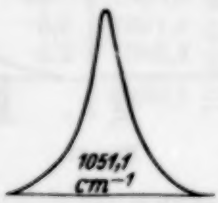


Fig. 8.

Fig. 9.

schiedenen mittels der Platinstufenabschwächer bearbeiteten Spektrogrammen auf der gleichen Platte, so daß sie sich auf Linien beziehen, die annähernd die gleiche photographische Dichte aufweisen. Sie sind daher vergleichbar. Man findet, daß zwischen den Linien 2972,5 und 2928,8 cm^{-1} (und 2878,9 cm^{-1}, 2752,3 cm^{-1}; nicht angeführt), zwischen den Linien 1273,8 und 1051,1 cm^{-1}, zwischen den Linien 2717,4 und 1454,8 cm^{-1} (nicht angeführt) eine gewisse Ähnlichkeit besteht; das Profil der Linie 883,4 cm^{-1} hat dagegen mit den anderen Linienprofilen keine Ähnlichkeit. Die Linie 883,4 cm^{-1} hat die kleinste HWB.

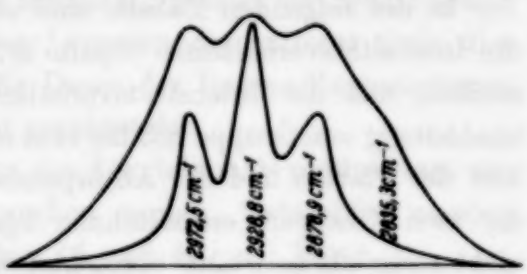


Fig. 10.

Der Vergleich der Kurven von Linien gleicher photographischer Dichte wird auch durch die Tatsache empfohlen, daß bei verlängerter Exposition der untere Teil der Linien beträchtlich verbreitert erscheint, ohne daß die HWB. Veränderungen erfährt. Dies erhellt aus der Fig. 10, in der die obere Kurve das mikrophotometrische Diagramm, die untere Kurve die von ihr abgeleitete Intensitätskurve der Liniengruppe bei 2928 cm^{-1} darstellt. Diese Verbreiterung kompliziert die Zerlegung der Linien. Die Zerlegung bleibt jedoch, bei Annahme der Hypothese, daß die Linien symmetrisch seien, stets möglich; auch für die in Rede stehende Gruppe, die außer den deutlich sichtbaren Linien 2972,5—2928,8—2878,9—2835,3 cm^{-1} die beiden schwachen Linien 2942 und 2899 cm^{-1} enthält.

Die Fig. 11 ist die Reproduktion der Intensitätskurve einer Bande, die bedeutend breiter ist als die anderen und die, wie bewiesen, sich in zwei verschieden breite Banden zerlegt (3359,3 und 3240,3 cm^{-1}). Diese Banden (vermutlich gemeinsam mit einer bei 3632 cm^{-1}, die am linken Ende des Mikrophotogramms Fig. 1 kaum sichtbar ist und die ich auch mittels Spektrograph Hilger E_2 untersucht habe) kommen in Lage und Breite an die intensivsten Wasserbanden heran. Sie müssen ohne Zweifel der OH-Gruppe des Moleküls $CH_3CH_2\dot{O}H$ zugeschrieben werden. Daß sie

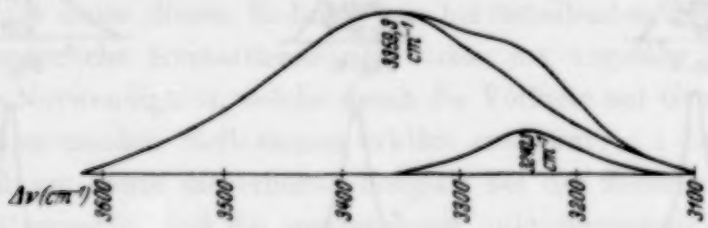


Fig. 11.

nicht auf die im Alkohol enthaltenen Wasserspuren zurückzuführen sind (ohne an die bei der Entwässerung des Alkohols aufgewendete Sorgfalt erinnern zu wollen), erhellt aus der Tatsache, daß zur Erzielung der Wasserbanden (3435 und 3200 cm^{-1}) bei gleicher photographischer Dichte und bei Verwendung des gleichen Rohres und der gleichen Apparatur, gleich lange Exponierung erforderlich ist wie für Alkohol.

In der folgenden Tabelle sind enthalten: die $\Delta\nu$ in cm^{-1} (Spalte 1); die Intensitätsverhältnisse (Spalte 2); die HWB. (Spalte 3). Es ist zu bemerken, daß die Intensitätsverhältnisse für Gruppe 2717 bis 3359 cm^{-1} unabhängig von Gruppe 883 bis 1484 cm^{-1} gegeben sind, da die Empfindlichkeit der Platten und der Absorptionskoeffizient des Äthylalkohols in dem die zwei Gruppen enthaltenden Spektralbereich (von mehr als 170 Å) nicht mehr als konstant betrachtet werden können. Rechnet man weiter mit der Tatsache, daß die Linien verschiedene HWB. haben, so sind die Intensitätsverhältnisse nicht Verhältnisse zwischen den Scheitelwerten der Profile (übrigens in Spalte 4 aufgeführt), sondern Verhältnisse zwischen den Profilflächen. Bezüglich der HWB. ist daran festzuhalten, daß ich für gleiche Linien stets gleiche Werte erzielte, und zwar bei Bestimmung sowohl durch lange, als auch durch kurz exponierte Spektrogramme; und daß ich schließlich bei einer Exponierung von 30 Minuten Dauer und einer Spaltbreite von 15 μ, für die Linien 2972, 2929, 2879 cm^{-1} (die, weil sehr intensiv, sich auch unter diesen Bedingungen photographieren lassen) die gleichen HWB. wie bei 12stündiger Exponierung und einer Spaltbreite von 30 μ erzielte. Daraus folgt, daß auch bei der maximalen Exponierung während 12 Stunden das Auflösungsvermögen des Spektrographen durch Temperaturschwan-

kungen nicht geschwächt wird, und daß die Breite des Spaltes praktisch die Breite der Raman-Linien nicht beeinflußt.

Tabelle 1. Raman-Spektrum des Äthylalkohols.
Erregung 2536,52 Å Hg (39412,6 cm^{-1}).

1 $\Delta\nu$ (cm^{-1})	2 HWB. (cm^{-1})	3 Intensität	4 Scheitelwert	1 $\Delta\nu$ (cm^{-1})	2 HWB. (cm^{-1})	3 Intensität	4 Scheitelwert
3359,3 ± 2	240	46	8	1484,3 ± 0,6	18	10	17
3240,3 ± 2	80	4,5	1,6	1454,8 ± 0,5	27	100	76
2972,5 ± 0,4	23	65	61	1273,8 ± 0,5	27	24	28
2928,8 ± 0,4	22	100	100	1124,6 ± 2	23	11	9,5
2878,9 ± 0,4	34	78	59	1095,8 ± 0,6	28	39	45
2752,3 ± 0,5	27	4	3,8	1051,1 ± 0,5	22	48,5	53
2717,4 ± 0,5	41	9	6,5	883,4 ± 0,5	15	49	100
				432,7 ± 0,6	40 *	13 *	10 *

* Geschätzt

Bezüglich der $\Delta\nu$ sei darauf hingewiesen, daß in notwendigen Fällen die Korrektur der photographischen Verschiebungen, die aus der Analyse der Intensitätskurven gewonnen wurden, vorgenommen ist.

6. Die *Untersuchungsresultate* sind die folgenden:

1. Die Raman-Linien des Äthylalkohols haben keine Feinstruktur, zumindest nicht innerhalb der Grenzen des Auflösungsvermögens des verwendeten Spektrographen. Wie bereits erwähnt, gestattet der Spektrograph die Trennung von Eisenlinien, die 1,4 cm^{-1} voneinander entfernt sind; dies hohe Auflösungsvermögen wird für die Dauer der Raman-Exponierungen durch Temperaturschwankungen nicht geschwächt.

2. Im Falle des Raman-Spektrums des Äthylalkohols müßte statt von Ramanlinien von Raman-Banden gesprochen werden. Tatsächlich ergeben sich für die Linien HWB., die zwischen 15 und 40 cm^{-1} liegen.

3. Man hat zwei Banden festgestellt, die hinsichtlich Breite und Stellung den intensivsten Wasserbanden entsprechen und der OH-Gruppe des Moleküls des Äthylalkohols zuzuschreiben sind.

4. Die Raman-Banden des Äthylalkohols haben ein symmetrisches Profil. Nur die Bande 432,7 cm^{-1} (die nicht doppelt ist, wie Wood und Collins[1]) angeben) ist leicht nach Rot abschattiert.

Herrn Prof. G. Polvani, Direktor des Instituts, sage ich meinen herzlichsten Dank.

Mailand, Istituto di Fisica della R. Università, April 1934.

[1]) R. W. Wood u. G. Collins, Phys. Rev. **42**, 386, 1932.

Zur Bemerkung von G. Beck und K. Sitte[1]).

Von **E. Fermi** in Rom.

(Eingegangen am 15. Mai 1934.)

Es sei mir gestattet, zur Note von Beck und Sitte einige kurze Bemerkungen hinzuzufügen.

Die Neutrinohypothese ist bekanntlich aus den Schwierigkeiten der Energiebilanz beim β-Zerfall entstanden. Obgleich die Existenz des Neutrinos sehr hypothetisch ist und wohl sicher auch in der nächsten Zukunft einer direkten experimentellen Prüfung unzugänglich sein wird, gibt sie jedoch heute, meines Wissens, die einzige Möglichkeit, der Energieschwierigkeit zu entgehen, ohne die Fundamente der Theorie sehr tief zu berühren. Gerade in diesem Punkte sehe ich die größte Differenz zwischen der Theorie von Beck und Sitte und der von mir vorgeschlagenen Theorie. Diese letzte setzt uns instand, ein formal vollständiges Bild des β-Zerfalls zu geben, während bei der Theorie von Beck und Sitte der Prozeß der Anlagerung des Positrons zum Kerne als ein im Rahmen der heutigen Theorien unbegreifliches Phänomen erscheint, bei dem die Energie nicht erhalten wird.

Was die Frage der Form der Energieverteilungskurve für kleine Energien betrifft, sei bemerkt, daß bei verbotenen Übergängen, welche durch die Variationen der Eigenfunktionen des Elektrons und des Neutrinos am Orte des Kernes ermöglicht werden, praktisch bei weitem die wichtigste ist die Variation der Eigenfunktion des Elektrons, da diese, als Folge der Potentialmulde der Kernanziehung, viel stärker variiert als die Eigenfunktion des Neutrinos. Dies hat zur Folge, daß die Intensitätsabnahme des β-Spektrums bei kleinen Energien bei verbotenen Übergängen sehr ausgeprägt ist; desto mehr, je größer die Änderung des Kernmoments ist. Bei der großen Unschärfe unserer Kenntnisse der Energieverteilungskurve kann man die Theorie an diesem Punkt noch nicht mit der Erfahrung vergleichen.

Was den letzten von Beck und Sitte erwähnten Punkt betrifft, verweise ich auf eine Arbeit von G. C. Wick[2]), wo die induzierte Emission von Positronen vom Standpunkt der von mir vorgeschlagenen Theorie diskutiert wird.

---

[1]) G. Beck u. K. Sitte, ZS. f. Phys. **89**, 259, 1934. — [2]) G. C. Wick, Rendiconti Lincei **19**, 319, 1934.

Das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs.

Von **G. Cario** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1934.)

Von Cario und Kaplan wurde in einer früheren Arbeit das sichtbare Nachleuchten des aktiven Stickstoffs gedeutet als eine Anregung metastabiler Stickstoffmoleküle durch Stoß zweiter Art mit metastabilen Stickstoffatomen. Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte ultrarote Nachleuchten des aktiven Stickstoffs kann ebenfalls durch diese nunmehr erweiterte Hypothese erklärt werden. Im zweiten Teil der Arbeit wird eine einheitliche Beschreibung aller Vorgänge, die zum Nachleuchten führen können, gegeben. Aktiver Stickstoff ist atomarer Stickstoff. Die atomare Natur bedingt die lange Lebensdauer des aktiven Zustandes. Eine Rekombination der Atome zu Molekülen ist praktisch nur im Dreierstoß möglich. Das Reaktionsprodukt solcher Dreierstöße sind angeregte Moleküle in einem metastabilen Zustand. Durch den Zusammenstoß zweier solcher metastabiler Moleküle wird eines derselben in ein angeregtes, metastabiles Atom im ^2P-Zustand und ein normales Atom oder zwei Atome im ^2D-Zustand dissoziiert. Solche metastabilen Atome stoßen mit metastabilen Molekülen zusammen und regen diese im Stoß zweiter Art an zu höheren Energieniveaus, von denen die Moleküle unter Emission des sichtbaren Nachleuchtens wieder zum metastabilen Zustand zurückkehren. Die Rolle der Prädissoziation wird besprochen. Es ergeben sich daraus Vorstellungen über die Bildung der metastabilen Atome und eine weitere Anregungsmöglichkeit für das Nachleuchten. Die beschriebenen Reaktionen, mit deren Hilfe das gesamte Spektrum des Nachleuchtens vollständig erklärt werden kann, stehen im Einklang mit den experimentell beobachteten Abklingungsgesetzen des nachleuchtenden aktiven Stickstoffs.

Das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs wurde zuerst von E. P. Lewis[1]) mit Sicherheit dem Stickstoff zugeschrieben. Die Entstehung dieses Nachleuchtens konnte lange Zeit nicht gedeutet werden. Erst im Anschluß an die Arbeiten von Wood[2]) und Bonhoeffer[3]) über atomaren Wasserstoff wurde es möglich, mit einiger Sicherheit das Nachleuchten und die Aktivität des aktiven Stickstoffs mit dem Vorhandensein von atomarem Stickstoff in Verbindung zu bringen. Diese Hypothese wurde von H. Sponer[4]) entwickelt und ausgebaut zu einer Deutung des Nachleuchtens. Diese Deutung schreibt die Emission der im Nachleuchten beobachteten Banden der ersten positiven Gruppe Stickstoffmolekülen zu, die bei Rekombinationen von Atomen angeregt wurden. Die dabei frei werdende Dissoziationsarbeit dient zur Anregung. Eine Bestätigung dieser Hypothese, soweit sie die atomare Natur des aktiven Stickstoffs betrifft, wurde durch

[1]) E. P. Lewis, Astroph. Journ. **12**, 8, 1900. — [2]) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **42**, 729, 1921. — [3]) K. F. Bonhoeffer, Ergebn. d. exakt. Naturw. **6**, 201, 1927. — [4]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.

die schönen Versuche von Wrede[1]) gegeben. Auch die Sponersche Hypothese der Entstehung des Nachleuchtens schien durch die Versuche von Bonhoeffer und Kaminsky[2]) und die neueren Versuche von Kneser[3]) eine gute Stütze zu bekommen. Eine grundsätzliche Schwierigkeit für diese Deutung entstand jedoch durch eine Reihe von neueren Arbeiten[4]), die die Dissoziationsarbeit des Stickstoffmoleküls auf erheblich niedrigere Werte festlegten. Ferner war es nicht möglich, eine Reihe experimenteller Beobachtungen mit dieser einfachen Hypothese über die Entstehung des Nachleuchtens zu deuten.

Aus diesen Gründen waren Cario und Kaplan[5]) in ihrer Arbeit über das sichtbare Nachleuchten zu einer neuen Hypothese gekommen.

Danach werden die im sichtbaren Spektrum des Nachleuchtens beobachteten Banden der ersten positiven Gruppe emittiert von Stickstoffmolekülen, die zunächst in einen angeregten metastabilen Zustand gebracht waren und dann durch Stoß zweiter Art mit metastabilen Stickstoffatomen weiter angeregt wurden zu den oberen Niveaus der ersten positiven Gruppe. Da zweierlei metastabile Stickstoffatome vorkommen und auch im aktiven Stickstoff vorhanden sind, ist dementsprechend eine Anregung von zwei verschiedenen Schwingungszuständen ein und desselben Elektronenniveaus zu erwarten. In der erwähnten Arbeit wurde nachgewiesen, daß das Spektrum des sichtbaren Nachleuchtens tatsächlich bevorzugt Banden enthält, die bei einem Übergang von den beiden zu erwartenden Schwingungsniveaus zu den Schwingungsniveaus des metastabilen Elektronenniveaus emittiert werden.

Nicht geklärt wurde in jener Arbeit die Frage nach der Herkunft dieser verschiedenen metastabilen Moleküle und Atome. Ganz allgemein konnte natürlich geschlossen werden, daß bei der ursprünglich atomaren Natur des aktiven Stickstoffs und der relativ kurzen Lebensdauer metastabiler Zustände die metastabilen Moleküle und Atome ständig auf Kosten der bei der Rekombination frei werdenden Energie neu gebildet werden müssen.

Ferner wurde gelegentlich an der Grenze des roten Spektrums eine Bande $B_4 - A_1$ (siehe Spektrum 1 in Fig. 1) beobachtet, deren Auftreten mit verstärkter Intensität nicht durch obige Hypothese erklärt werden

[1]) E. Wrede, ZS. f. Phys. **54**, 53, 1929. — [2]) K. F. Bonhoeffer u. G. Kaminsky, ZS. f. phys. Chem. **127**, 385, 1926. — [3]) H. O. Kneser, Ann. d. Phys. **87**, 717, 1928. — [4]) Siehe z. B. Zusammenstellung bei H. O. Kneser, Ergebn. d. Naturw. **8**, 229, 1929; ferner G. Herzberg u. H. Sponer, ZS. f. phys. Chem. (B) im Erscheinen. — [5]) G. Cario u. J. Kaplan, ZS. f. Phys. **58**, 769, 1929.

konnte. Da außerdem ein wesentlicher Teil des Spektrums der ersten positiven Gruppe im Ultrarot liegt, schien die Untersuchung des Nachleuchtens auch in diesem Spektralgebiet wünschenswert. In einer kurzen Arbeit berichten schon Kichlu und Acharya[1]) über eine ähnliche Untersuchung, ohne jedoch weitere Überlegungen daran anzuknüpfen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, beide Fragen eingehend zu diskutieren, und zwar zunächst das ultrarote Spektrum des Nachleuchtens und sodann die Bildung der metastabilen Moleküle und Atome. Durch die Ergebnisse der demnächst erscheinenden Arbeit von Sponer und Herzberg[2]) wird es möglich, auch die Anregung des ultraroten Leuchtens zu deuten, sowie den gesamten Reaktionsmechanismus des Nachleuchtens zu verstehen.

1. Das ultrarote Nachleuchten und seine Deutung. Da nach Birge[3]) und Poetker[4]) der wesentliche Teil der ersten positiven Gruppe von 10500 Å aus nach kürzeren Wellen liegt, konnte mit Extremred- und Infrared-Platten der Eastman-Kodak-Company bzw. den entsprechenden Agfaplatten das fragliche Spektralgebiet erfaßt werden. Ein Steinheil-Dreiprismen-Spektrograph der Öffnung 1 : 3 lieferte mit Belichtungszeiten von einigen Stunden bis zu maximal 150 Stunden die gewünschten Spektren. Die Versuchsanordnung ähnelte der von Cario und Kaplan (a. a. O.) beschriebenen. Der Hauptteil bestand aus einem 2 m langen und 2 cm weiten Glasrohr, das mit einem Fenster zur end on-Beobachtung versehen war. In der Nähe des Fensters strömte durch ein seitliches Ansatzrohr der in der üblichen Weise aktivierte Stickstoff ein und wurde durch kräftige Pumpen möglichst rasch abgesaugt. Um sicher zu sein, daß keine etwa übergreifenden Entladungen störten, wurden alle wichtigeren Aufnahmen auch mit intermittierender Entladung und rotierendem Sektor wiederholt.

Die Aufnahmen 1 und 2 (Fig. 1) zeigen, daß ein intensiv ultrarotes Nachleuchten auftritt. Außer den Banden, die Übergänge vom 12. und 6. Schwingungszustande (Fig. 2) des B-Niveaus zum A-Niveau entsprechen, treten intensiv Banden auf, die Übergängen vom 2., 3. und 4. Schwingungszustand entsprechen. Früher wurde schon beobachtet, daß bei tiefer Temperatur die selektive Anregung des 6. und 12. Schwingungsniveaus sehr viel klarer zutage tritt. Dementsprechend wurde das Nachleuchten bei — 85° C

[1]) P. K. Kichlu u. D. P. Acharya, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 168, 1929. — [2]) G. Herzberg u. H. Sponer, ZS. f. phys. Chem. (B) im Erscheinen. — [3]) R. T. Birge, Astrophys. Journ. **39**, 50, 1914. — [4]) A. H. Poetker, Phys. Rev. **30**, 812, 1927.

aufgenommen. Die Aufnahmen 3 und 4 [1]), die so erhalten wurden, zeigen für das ultrarote Spektrum keine nennenswerte Intensitätsverschiebung oder Änderung der relativen Intensität.

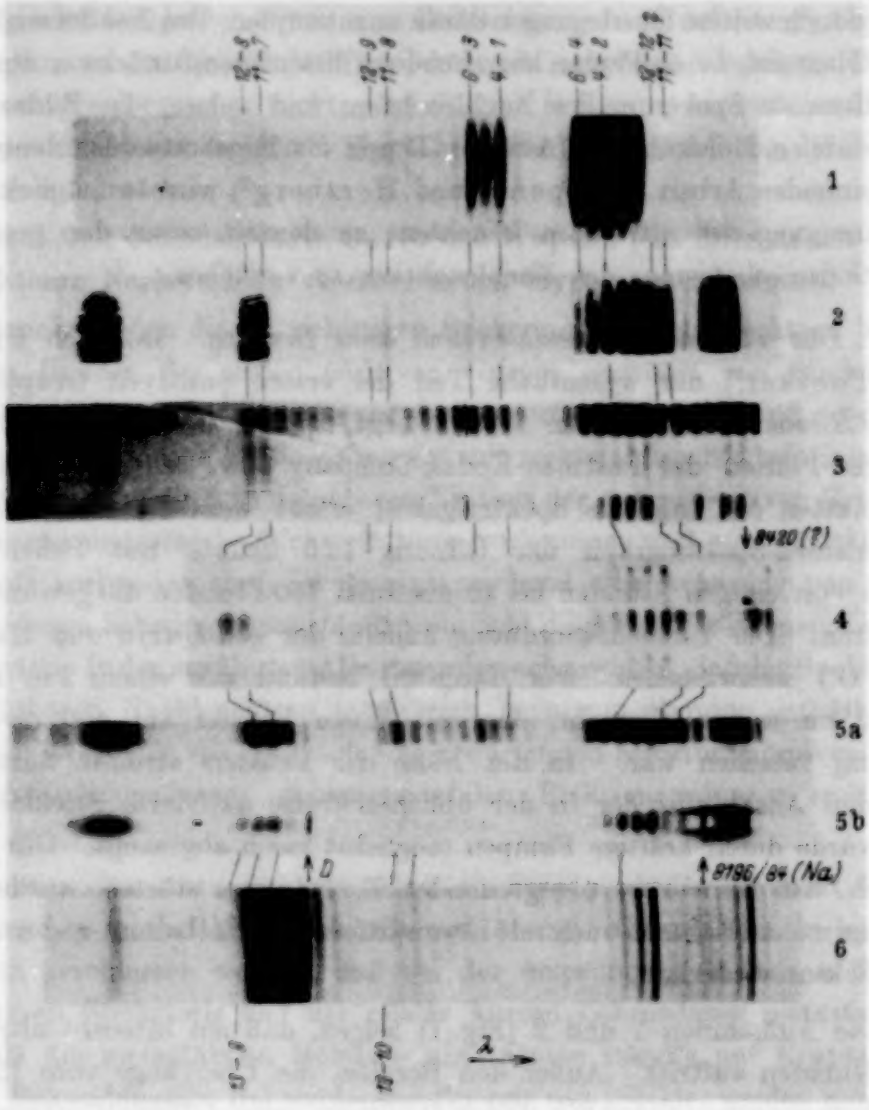


Fig. 1.
Spektrum der ersten positiven Gruppe ($B-A$) im nachleuchtenden aktiven Stickstoff. 1. auf Kryptocyaninplatte; 2. auf Neocyaninplatte; 3. desgl. bei tiefer Temperatur, Vergleichs-Spektrum: N_2-Entladung; 4. tiefe Temperatur; 5a. gewöhnliche Temperatur; 5b. hohe Temperatur, Auftreten von Na-Linien bis 3,6 Volt; 6. hoher Druck (130 mm).

[1]) Aus Aufnahme 3 in Fig. 1 und der zugehörigen Photometerkurve Fig. 3 läßt sich ersehen, daß außerdem die 12—12- und die 11—11-Bande der ersten positiven Gruppe im Ultrarot im Nachleuchten scheinbar auftreten. Diese Banden sind bisher nicht in der Entladung beobachtet. Die geringe Dispersion des Spektrographen erlaubt nicht die Struktur der Banden soweit aufzulösen,

Bei der Untersuchung des sichtbaren Spektrums[1]) hatte sich ferner gezeigt, daß bei Erhöhung der Temperatur über Zimmertemperatur eine allgemeine Auslöschung bzw. Schwächung des Nachleuchtens erfolgt. Dementsprechend wurde untersucht, welche Änderungen bei Temperaturerhöhung im Spektrum auftreten. Aufnahme 5b zeigt das Spektrum des Nachleuchtens bei hoher Temperatur (etwa 600° C) und Aufnahme 5a bei Zimmertemperatur. In Ergänzung zu der Arbeit von Cario und Kaplan ergibt der Versuch, daß im Spektrum 4b neben dem gelben Natriumdublett auch das ultrarote Dublett bei 8184 und 8196 Å (3,6 Volt) intensiv auftritt. Weitere Linien sind in Bestätigung unserer früheren visuellen Beobachtung nicht sichtbar. Das ergibt mindestens 3,5 Volt und weniger als 4,1 Volt für die wirksame Anregungsenergie. Es waren also sicher metastabile Stickstoffatome mit 3,5 Volt wirksam[2]).

---

daß mit Sicherheit diese Zuordnung als richtig anzusprechen ist. Es besteht also zunächst auch die Möglichkeit, daß diese Banden einem anderen Bandensystem bzw. Molekül zugeordnet werden können.

[1]) G. Cario u. J. Kaplan, a. a. O. — [2]) Im allgemeinen wird man jedoch nicht erwarten können, daß sich im aktiven Stickstoff durch Beimengen anderer Gase oder Dämpfe diskrete Energiezustände dieser zugemischten Atome oder Moleküle durch selektive Anregung im Stoß zweiter Art nachweisen lassen. Denn bei Anregung im Dreierstoß bei der Rekombination kann immer ein Teil der frei werdenden Dissoziationsarbeit dem neugebildeten Molekül verbleiben. Ebenso wird ein metastabiles Molekül meist einen Teil der Energie in Schwingungs- und Rotationsenergie zurückhalten. Nur vorhandene metastabile Stickstoffatome sollten durch selektive Anregung infolge Stoßresonanz nachweisbar sein. Wie Cario und Kaplan gezeigt haben, ist die selektive Anregung einzelner Banden der ersten positiven Gruppe im Nachleuchten des aktiven Stickstoffs so zu deuten. Aus den beobachteten Spektren war zu schließen, daß hauptsächlich metastabile ^2P-Atome mit 3,56 Volt zur Wirkung kamen. Das soeben besprochene Experiment, bei dem die Wirkung metastabiler Moleküle zurückgedrängt wurde, ergab Anregung von Natriumatomen mit einer Energie von mehr als etwa 3,4 Volt und weniger als 3,9 Volt (0,2 Volt für thermische Energie sind gegenüber den ebengenannten Zahlen hier in Abzug gebracht). Selbstverständlich werden bei längerer Belichtung auch höhere Natriumlinien mit höherer Anregungsenergie nachweisbar werden, da auch bei diesem Versuch die anderen Anregungsmöglichkeiten nicht völlig ausgeschaltet werden können. Es erscheint auf Grund dieser Sachlage durchaus verfehlt, aus Versuchen (J. Okubo u. H. Hamada, Phys. Rev. **42**, 795, 1932) mit Metalldämpfen, die einen Nachweis von Stoßresonanz nicht ergaben, nun zu folgern, daß vermutlich metastabile Moleküle und Atome überhaupt nicht am Zustandekommen des Nachleuchtens beteiligt seien. Denn man kann nur unter ganz speziellen Bedingungen, wie der obige Versuch zeigt, überhaupt den positiven Ausfall eines solchen Versuchs erwarten. Daß aber gerade metastabile ^2P-Atome in merklichen Mengen im aktiven Stickstoff vorhanden sind, hat der Versuch von Jackson und Broadway [Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 678, 1930] klar bewiesen. Im übrigen finden auch Okuba und Hamada, daß die niedrigen Glieder der untersuchten Metallatome stets

In der Intensitätsverteilung der Stickstoffbanden macht sich bei Erhöhung der Temperatur außer der allgemeinen Schwächung keine ausgesprochene Änderung bemerkbar. Da die Aufnahmen seiner Zeit nicht mit der Absicht einer späteren Photometrierung gemacht wurden, so läßt sich nur aus schätzendem Vergleich verschiedener Aufnahmen wahrscheinlich machen, daß das ultrarote Spektrum (Übergänge vom 2., 3. und 4. Schwingungsniveau des B-Niveaus)

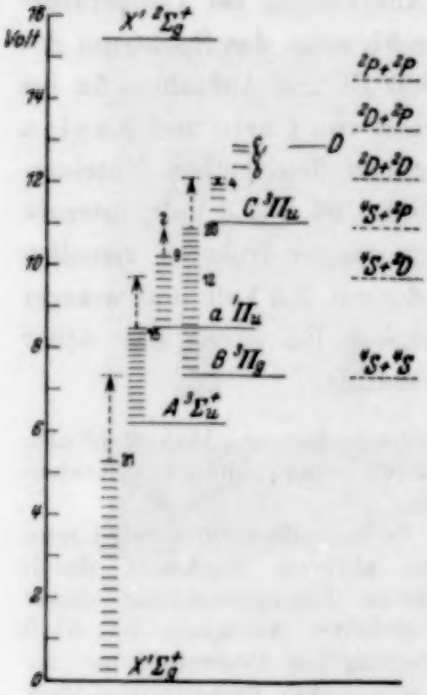


Fig. 2.
Termschema des N_2-Moleküls.

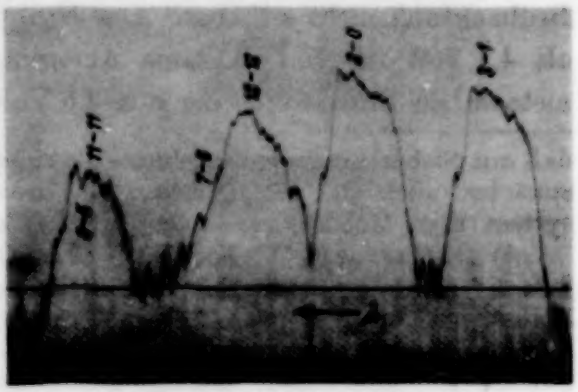


Fig. 3.
Mikrophotometer-Registrierkurve des Spektrums 3.

relativ weniger ausgelöscht wird. Ferner werden die Banden, wie aus Aufnahme 5b ersichtlich, durch auftretende höhere Rotationsquanten breiter, außerdem zeigt sich, daß die kinetische Zusatzenergie das Erreichen des 13. B-Niveaus ermöglicht. Die Banden $B_{13} - A_9$, $B_{13} - A_8$ und $B_{13} - A_7$ treten auf.

In der vorangehenden Arbeit von Cario und Kaplan wurde offen gelassen, ob es sich bei der Auslöschung um einen Volumen- oder Wandeffekt handelt. Da nach Sponer und Herzberg das metastabile Stickstoffmolekül nur etwa 6,2 Volt Energie hat, muß die Deutung der Auslöschung als Volumeneffekt abgeändert werden. Man kann jetzt annehmen, daß Moleküle in den höheren B-Zuständen ($B \geqq 5$) (Triplettsystem) durch Stöße in den a-Zustand (Singulettsystem) bei Erhöhung der Temperatur häufiger überführt werden, so daß hochangeregte B-Moleküle seltener unter

---

relativ stärker als im Bogen angeregt werden, woraus man vielleicht doch entnehmen darf, daß eine häufige Anregung mit 6,2 Volt und weniger durch metastabile Moleküle erfolgt.

Ausstrahlung in das A-Niveau übergehen. Das führt im Rahmen der Cario-Kaplanschen Hypothese zu einer Auslöschung des sichtbaren Nachleuchtens. Ferner wird man annehmen, daß außerdem metastabile Moleküle auch an den heißen Wänden zerstört werden können, da bei hoher Temperatur gewöhnlich die der Glasoberfläche anhaftende Wasserhaut zerstört wird. Daß aber die Beschaffenheit der Wandoberfläche großen Einfluß auf das Nachleuchten hat, ist schon aus zahlreichen früheren Versuchen bekannt[1]). Energetisch würde das bedeuten, daß etwa vom 5. Schwingungsquant des B-Zustandes eine Überführung erfolgen kann [$a_0 = 8{,}49$ Volt, $B_5 \geqq 8{,}34$ Volt[2])]. Dementsprechend werden Moleküle im B_4-Zustand und darunter bei normaler Temperatur nicht oder nur äußerst selten in den a-Zustand überführt werden können. Molek[illegible]e, die in diesen Zuständen sich befinden, werden also ihre Energie [illegible]eben durch Übergang zum A-Zustand und somit das rote und ultrarote Nachleuchten liefern, das, wie im vorangehenden gezeigt wurde, auch bei Erhitzen relativ wenig in seiner Intensität beeinflußt wird. Es scheint somit, als ob das ultrarote Nachleuchten, welches an sich stets mit dem Sichtbaren verkoppelt auftritt, zurückgeführt werden kann auf die gleichen Anregungsursachen, wie sie für das Sichtbare schon diskutiert wurden von Cario und Kaplan bzw. in den nachfolgenden Ausführungen weiter ausgebaut werden.

2. Theorie der Entstehung des Nachleuchtens im aktiven Stickstoff. Eine Rekombination von normalen Atomen zu Molekülen wird praktisch nur im Dreierstoß möglich sein. Da unter normalen Verhältnissen der Dissoziationsgrad nur wenige Prozent beträgt, so wird ein Dreierstoß meist stattfinden zwischen zwei normalen Stickstoffatomen und einem normalen Stickstoffmolekül. Um zu entscheiden, wieviel Anregungsenergie die Stickstoffmoleküle unter sich aufteilen können, muß die Dissoziationsarbeit bekannt sein. Sponer und Herzberg legen diesen Wert auf 7,34 Volt fest. Da außerdem in der gleichen Arbeit auf Grund der Vegardschen und Kaplanschen Versuche das Grundniveau des A-Terms des gasförmigen Stickstoffs auf ungefähr 6,14 Volt festgelegt wird, so läßt sich jetzt ohne

---

[1]) Siehe H. O. Kneser, a. a. O., S. 239. — [2]) Nach der mehrfach erwähnten Arbeit von Herzberg und Sponer bleibt bei der Festlegung der Werte von D_{N_2} und $X_0 - A_0$ noch immer ein gewisser Spielraum, da die Energiedifferenz der beiden Störstellen 2,28 statt 2,37 Volt beträgt. Außerdem sind die Formen für die Vegard-Kaplan-Banden zunächst nur Kantenformeln. A_0 kann also etwas höher liegen als 6,14 Volt, und damit B_5 höher (bis etwa 0,1 Volt) als 6,34 Volt liegen. Es bleiben also nur wenige hundertstel Volt Energiedifferenz, die aus thermischer Energie der Stoßpartner zu bestreiten sind, um ein B_5-Molekül nach a_0 zu überführen.

weiteres aussagen, welches Elektronen- und welches Schwingungsniveau maximal bei dem Dreierstoß von einem Stickstoffmolekül erreicht werden kann. Es wird die zur Verfügung stehende Energie gerade ausreichen, um ein Stickstoffmolekül maximal bis zum nullten Schwingungszustand des B-Niveaus oder zum 7. Schwingungszustand des A-Niveaus anzuregen. Im allgemeinen wird sich jedoch die nicht für den reinen Elektronensprung $A_0 - X$ — verbrauchte Energie als Schwingungsenergie auf das alte und neugebildete Molekül verteilen. Wie im einzelnen der Rekombinationsvorgang im Dreierstoß verläuft, läßt sich nicht sicher sagen. Eine Anwendung des Franck-Condon-Prinzips auf das neugebildete Molekül bzw. die Anregung des schon vorhandenen Moleküls scheint nach den bisherigen Erfahrungen nicht ohne weiteres möglich, denn dieses Prinzip setzt voraus, daß eine Änderung des Elektronenzustandes erfolgt etwa durch Lichtemission oder Absorption, allenfalls auch Elektronenstoß. Unter solchen Anregungsbedingungen kann man im allgemeinen annehmen, daß die schweren Kerne des Moleküls in ihrer Lage nicht wesentlich beeinflußt werden. Beim Dreierstoß zwischen zwei Stickstoffatomen und einem Molekül sind diese Voraussetzungen jedoch in keiner Weise gegeben. Zum mindesten wäre dann zu fordern, daß die Anwendung des Prinzips für beide Moleküle in gleicher Weise durchgeführt wird, jedoch wird man sicher das Prinzip nicht nur auf eines[1]) derselben anwenden dürfen. Immerhin scheint es jedoch berechtigt anzunehmen, daß bei dieser Rekombination von zwei Atomen ein metastabiles Stickstoffmolekül gebildet werden kann, zu dessen Anregung 6,14 Volt nötig sind, während sich der Rest der zur Verfügung stehenden Dissoziationsarbeit in Schwingungs-, Rotations- oder Translationsenergie aufteilen mag. Es können sich zwei normale Atome einander nähern unter Durchlaufen der $X\,{}^1\Sigma$-Potentialkurve. Im Punkt größter Annäherung ist die Verweilzeit die längste, also ein Dreierstoß am wahrscheinlichsten. Ein stark schwingendes Molekül im Grundzustand würde entstehen. Eine Überführung nach A oder B wäre nur unter Änderung der Kernabstände möglich, also vermutlich weniger wahrscheinlich. Es

[1]) Aus diesem Grunde wird man auch einem neuen Deutungsversuch von Okuba und Hamada (a. a. O.) kaum zustimmen können. Sie sehen die Intensitätsverteilung im Spektrum des Nachleuchtens für praktisch identisch mit der durch Elektronenstoß erzielbaren an. Daraus schließen sie, daß man das Franck-Condon-Prinzip in gleicher Weise wie für die Anregung durch Elektronenstoß auch auf die Anregung eines Moleküls durch Rekombination im Dreierstoß anwenden dürfe. Der weitere Ausbau ihrer Idee dürfte außerdem eine Erklärung des bimolekularen Abklingungsgesetzes, wie es Bonhoeffer und Kamidsky, sowie Kneser beobachtet haben, nicht gestatten.

werden aber auch noch andere stabile oder instabile Terme[1]), die in $^4S + {}^4S$ dissozieren, vorhanden sein. Nähern sich zwei normale Atome einander auf einer solchen, experimentell allerdings noch nicht nachgewiesenen Potentialkurve, so wird im Dreierstoß eine Überführung nach A, vielleicht auch eine Anregung des normalen Moleküls im Stoß zweiter Art nach A größere Wahrscheinlichkeit haben. Denn Abstoßungskurven und wenig stabile Anziehungskurven werden die A-Potentialkurve schneiden und damit wohl einen erleichterten Übergang[2]) durch Stöße ermöglichen. Jedenfalls wird einer der eben besprochenen Prozesse sicher metastabile Moleküle liefern, die sich bei den üblichen Versuchstemperaturen unter der Wirkung von Zusammenstößen im nullten Schwingungszustand (A_0) anhäufen werden. Da andere Rekombinationsprozesse im Dreierstoß bei schwachen Dissoziationsgraden kaum in Betracht kommen, so bleibt nur die Frage, was mit den metastabilen Molekülen weiterhin geschehen kann. Wie Cario und Kaplan schon früher gezeigt haben, kann das normale sichtbare Nachleuchten erklärt werden durch Stöße zweiter Art zwischen metastabilen Stickstoffmolekülen und metastabilen Stickstoffatomen[3]). Es muß also als nächstes die Frage geklärt werden, wie es im Anschluß an den eben diskutierten Rekombinationsprozeß auch zur Bildung von metastabilen Atomen kommen kann. An sich haben die metastabilen Moleküle mit 6,14 Volt genug Energie verfügbar, um Atome durch Stoß zweiter Art in die metastabilen Zustände zu heben. Dieser Prozeß erscheint jedoch unwahrscheinlich, da ein sehr hoher Betrag in Schwingungs- oder Translationsenergie umgesetzt werden müßte. Am wahrscheinlichsten wird daher der Zusammenstoß zweier metastabiler Moleküle miteinander sein, der zur Bildung eines metastabilen ^1P-Atoms mit 3,56 Volt Energie und eines normalen Atoms führen kann. Denn es ist 6,14 Volt + 6,14 Volt $\simeq$ 7,3 Volt + 3,56 Volt. Dabei würde auf alle Fälle ein geringer Restbetrag von Energie als Translations- oder Schwingungsenergie unter- oder aufzubringen sein. Weiterhin scheint energetisch auch möglich, daß bei dem besprochenen Zusammenstoß zweier metastabiler Moleküle eine Dissoziation in zwei angeregte Atome in ^2D-Atome erfolgt. Denn es ist 6,14 Volt + 6,14 Volt $\simeq$ 7,3 Volt + 2,37 Volt + 2,37 Volt. In diesem Falle würde also ein sehr geringer Betrag als Translations- oder Schwingungsenergie unterzubringen sein. Es scheint darum nicht ausgeschlossen, daß dieser Vorgang nach

[1]) A. Recknagel, ZS. f. Phys. **87**, 390, 1934. — [2]) Siehe auch G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturw. **10**, 239ff., 1931. — [3]) Bei diesem Stoßprozeß wird übrigens das Franck-Condon-Prinzip auch nicht innegehalten, wenn man nicht zusätzliche Annahmen machen will.

unseren Erfahrungen über Stoßresonanz mit erhöhter Wahrscheinlichkeit stattfindet. Beide eben besprochenen Reaktionen liefern in hinreichendem Maße metastabile Atome für die von Cario und Kaplan zwecks Deutung des sichtbaren Nachleuchtens angenommenen Stoßprozesse. Jedoch werden vielleicht mehr Atome im ^2D-Zustand als im ^2P-Zustand gebildet, während aus der Intensitätsverteilung des sichtbaren Nachleuchtens der ursprünglichen Cario-Kaplan-Hypothese mehr auf ein Überwiegen der ^2P-Atome geschlossen werden sollte. Dieser scheinbare Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung findet seine Aufklärung jedoch einerseits im Zusammenhang mit der für das ultrarote Nachleuchten schon vorher gegebenen Deutung. Weiterhin lassen sich auch Anregungsprozesse angeben, bei denen die Mitwirkung von ^2D-Atomen zu einer Anregung des vom 12. Schwingungszustand ausgehenden Nachleuchtens führt. Wie schon im ersten Teil der Arbeit ausgeführt, besteht für alle Moleküle, die bis zum 5. oder höheren Schwingungszuständen des B-Zustandes angeregt sind, eine gewisse Wahrscheinlichkeit durch Stoß in den a-Zustand überführt zu werden. Dementsprechend wird das Nachleuchten, das angeregt wird beim Zusammenstoß eines metastabilen Moleküls mit einem metastabilen Atom im ^2D-Zustand, bevorzugt ausgelöscht werden, zumal dabei keine hohen Schwingungszustände des a-Zustandes erreicht werden. Zweifellos muß man auf Grund der experimentellen Beobachtungen aber auch annehmen, daß bei Zusammenstößen ein Teil der angeregten Moleküle nicht überführt wird in einen anderen Elektronenzustand, sondern nur unter Verlust von einem oder mehreren Schwingungsquanten in niedrigere Schwingungszustände des gleichen Elektronenzustandes. Dementsprechend werden neben dem primär bevorzugten B_6-Zustand sekundär Moleküle im B_5-, B_4-, B_3- usf. Zustand gebildet werden, genau so wie neben dem B_{12}-Zustand auch der B_{11}, B_{10} und niedere experimentell beobachtet werden. Die experimentellen Versuchsergebnisse wären auf Grund unserer vorstehenden Überlegungen dann also so aufzufassen, daß eigentlich die vom 6. und 5. Schwingungszustand des B-Niveaus ausgehenden Banden ebenso intensiv bzw. intensiver auftreten sollten als die vom 4., 3. und 2. ausgehenden, wenn nicht die Überführung in den a-Zustand möglich wäre. Nimmt man diese nicht geschwächte Intensität als Vergleichswert gegenüber den von B_{12} und B_{11} aus emittierten Banden, so ist dann, soweit das ohne exakte Photometrierung möglich ist, das von B_6 emittierte Spektrum intensiver als das von B_{12} ausgehende; d. h. aber, daß die Anregung durch ^2D-Atome häufiger ist.

Zu diskutieren ist dann, ob weitere denkbare Reaktionen eine wesentliche Rolle spielen können, d. h. Moleküle so hoch anregen können, daß

sie Banden der ersten positiven Gruppe ($B \to A$) emittieren können. Weitere Zweierstöße mit Anregung im Stoß zweiter Art kommen dabei kaum in Betracht. Es bleiben Dreierstöße übrig, bei denen etwa an Stelle der Moleküle ein drittes normales Atom tritt. Bei hohen anfänglichen Dissoziationsgraden mag dieser Prozeß häufig sein und entweder das Molekül zum B_0-Zustand anregen oder zum A_7-Zustand.

Schließlich sind noch Dreierstöße denkbar, bei denen sich ein oder mehrere Stoßpartner in metastabilen Zuständen befinden. Entsprechend der kurzen Lebensdauer metastabiler Zustände werden solche Dreierstöße viel seltener sein. Nur bei höherem Druck werden sie vermutlich sich geltend machen. Dafür sprechen Versuche, die mit reinstem Stickstoff bei 130 mm Druck angestellt wurden. Trotz aller Vorsicht wurde stets die zweite positive Gruppe, die ihren Ausgang vom C-Niveau (11,0 Volt) nimmt, beobachtet. Eine Aufnahme des sichtbaren und ultraroten Nachleuchtens bei hohem Druck ist in Fig. 1 Aufnahme 6 gegeben. Eine *Verschiebung* der maximalen Intensität nach Rot ist angedeutet, auffallende Änderungen[1]) fehlen jedoch. Das öfters beobachtete Auftreten der zweiten positiven Gruppe im Nachleuchten bei niedrigem Druck dürfte hingegen eher als Anregung eines metastabilen Moleküls durch Stoß zweiter Art mit einem metastabilen Quecksilberatom gedeutet werden können.

Bei den bisher besprochenen Anregungs- und Bildungsprozessen wurde noch nicht berücksichtigt, daß von Herzberg, Coster, Brons, van der Ziel und Kaplan[2]) eine Reihe von Prädissoziationen durch Abstoßungskurven in den Spektren des Stickstoffmoleküls gefunden worden sind. Zieht man diese Beobachtungen heran, so kann man sich die erwähnten Bildungsprozesse der metastabilen Atome beim Zusammenstoß zweier metastabiler Moleküle auch so vorstellen, daß im Stoß zweiter Art ein hochangeregtes Molekül gebildet wird, das sich auf einer Abstoßungskurve befindet und infolgedessen zerfällt. In der Tat zeigt die von Herzberg gefundene Prädissoziation in der zweiten positiven Gruppe eine Abstoßungskurve in der richtigen Höhe an. Falls die von Kaplan beim 20. Schwingungsquant im oberen Niveau der ersten positiven Gruppe beobachtete Störung sich als eine Prädissoziation durch eine Abstoßungskurve erweist, so würde eine Dissoziation in $^4S + {}^2P$ in der gleichen Weise möglich sein. Wird das eine Molekül beim eben besprochenen Prozeß nicht auf eine Abstoßungskurve

[1]) Das Auftreten von $B_{13} - A_9$ und $B_{13} - A_{10}$ ist auf erhöhte Temperatur zurückzuführen. — [2]) G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturw. **10**, 207, 1931; D. Coster, F. Brons u. A. van der Ziel, ZS. f. Phys. **84**, 304, 1934; J. Kaplan, Phys. Rev. **37**, 1406, 1931; **38**, 1079, 1931; **41**, 114, 1932.

gehoben, was z. B. bei Störung im Dreierstoß möglich sein sollte, so reicht die Energie aus, um verschiedene Schwingungszustände des C-Niveaus anzuregen. Damit sollte ein Auftreten der zweiten positiven Gruppe im Spektrum des Nachleuchtens verknüpft sein. Das schon vorher erwähnte Auftreten dieser Banden bei hohem Druck kann also auch in diesem Sinne gedeutet werden.

Umgekehrt wird man als weiteren Anregungsprozeß für die vom 12. Schwingungszustand ausgehenden Banden auch noch als möglich ansehen müssen, daß ein ^2D- und ein ^4S-Atom sich im Zweierstoß auf einer Abstoßungskurve befinden und dabei übergehen in die von dieser geschnittenen und gestörten Kurve des B-Zustandes. Dabei kann das neugebildete Molekül als Schwingungsenergie maximal 12 Quanten enthalten (13 Quanten enthalten 10,05 Volt Energie, während 9,97 Volt bei normaler Temperatur zur Verfügung stehen). Allerdings wird man einem derartigen Anregungsprozeß nur eine geringe Wahrscheinlichkeit zusprechen, soweit sich derselbe im Zweierstoß abspielen soll, da die Störung durch Prädissoziation sich ja auch nur auf ganz bestimmte Schwingungs- und Rotationszustände des Moleküls beschränkt.

Daß übrigens die Mitwirkung metastabiler Atome oder Moleküle, auch im Dreierstoß, nicht als zu unwahrscheinlich überhaupt abzulehnen ist, zeigen verschiedene Beobachtungen von anderer Seite. Gaviola[1]) konnte zeigen, daß zwei metastabile Quecksilberatome im Dreierstoß mit einem Stickstoffmolekül dieses dissoziieren. Ferner zeigten Beutler und Josephi[2]), daß z. B. bei der Reaktion $2\,Na + HgCl_2$ ein Spektrum auftritt, das in ganz ähnlicher Weise auf das Zusammenwirken mehrerer angeregter Stoßpartner zurückgeführt werden muß.

Da bei allen bisher besprochenen Versuchen mit reinem Stickstoff der Dissoziationsgrad annähernd derselbe sein wird, ist es verständlich, daß große Änderungen in der Intensitätsverteilung nicht auftreten können. Etwas geänderte Bedingungen liegen vielleicht vor, wie sie zuerst von Rayleigh und später von McLennan und seinen Mitarbeitern[3]) im Gemisch von Edelgasen mit Spuren von Stickstoff durchgeführt wurden. Hierbei wurde ebenfalls ein Nachleuchten beobachtet, das jedoch im ganzen nach langen Wellenlängen verschoben erscheint. Da schon die Aktivierung im Gemisch erfolgt, wird man zum mindesten annehmen können, daß eine

---

[1]) E. Gaviola, Nature **122**, 313, 1928. — [2]) H. Beutler u. B. Josephy, ZS. f. phys. Chem. (A) **139**, 482, 1928, Haberland. — [3]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 453, 1923; J. C. Mc Lennan, R. Ruedy u. J. M. Anderson, Trans. Roy. Soc. Canada **22**, 303, 1928.

stärkere Dissoziation vorliegt. Andererseits wird ein Teil der bisher besprochenen Reaktion unwahrscheinlicher werden. Trotzdem scheint es am nächsten liegend, die Anregung der Stickstoffmoleküle in gleicher Weise anzunehmen und die Rotverschiebung der Intensitätsmaxima im Nachleuchten als eine Überführung von Schwingungs- und Rotationsenergie in Translationsenergie anzusehen, die beim Zusammenstoß zwischen hochangeregten Stickstoffmolekülen und Edelgasatomen auftritt.

Alle Beobachtungen ergeben also übereinstimmend, daß das gesamte sichtbare und ultrarote Nachleuchten aufgefaßt werden kann als eine Lichtemission auf Kosten der Rekombinationsenergie. Die eigentliche Anregung der Moleküle erfolgt dabei zum Teil unter Mitwirkung metastabiler Zwischenprodukte. Die einzelnen Anregungs- und Bildungsreaktionen können sämtlich angegeben werden und erklären den experimentellen Befund ohne jeden Widerspruch[1]). Auch die Beobachtung eines bimolekularen Abklingungsgesetzes für das Nachleuchten läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß für die Folgereaktionen die Lebensdauern so groß sind, daß ein metastabiles Atom oder Molekül die ihm vorgeschriebene Reaktion erlebt. Denn dann wird das Ausklingungsgesetz ausschließlich durch die einleitende Dreierstoßreaktion zwischen zwei normalen Atomen und einem normalen Molekül festgelegt. D. h. bei den üblichen Atomkonzentrationen von wenigen Prozent ist das Abklingungsgesetz bimolekular. Eine Überschlagungsrechnung zeigt weiter, daß bei etwa 1% Dissoziation und 1 mm Druck Messungen des Intensitätsabfalls, wie sie Kneser ausführte, noch erklärt werden können, ohne daß man Wirkungsquerschnitte annehmen muß, die von den gaskinetischen erheblich abweichen. Da aber bei allen Stoßprozessen eine gewisse Stoßresonanz zu erwarten ist, so wird das

[1]) Siehe z. B. zusammenfassende Darstellung bei H. O. Kneser, Ergebn. d. exakt. Naturw. **8**, 229, 1929. — Auch die neue Beobachtung von J. Kaplan (Phys. Rev. **42**, 807, 1932; Nature **132**, 1002, 1933; **133**, 331, 1934), daß man Nachleuchten auch mit gewöhnlicher Entladung, also vermutlich ohne primär viel Atome zu bilden, anregen kann, fügt sich ohne weiteres ein. Vermutlich werden unter seinen Versuchsbedingungen die in der Entladung gebildeten metastabilen Moleküle nicht vorzeitig an der Wand oder durch Zusammenstoß mit Verunreinigungen zerstört, so daß sie im Zweierstoß, wie oben besprochen, metastabile Atome liefern und damit die Voraussetzung für das Nachleuchten schaffen können. Das Auftreten höherer Anregungsstufen mag auf höhere Konzentration energiereicherer Moleküle und Atome zurückgeführt werden. Auch die Beobachtungen von J. Okubo und H. Hamada (Astrophys. Journ. **77**, 130, 1933) über Entladungsspektren bei geringer Stromdichte und tiefer Temperatur dürften in ähnlicher Weise als Überlagerung von Nachleuchtspektrum und reinem Entladungsspektrum gedeutet werden können.

bimolekulare Abklingungsgesetz sicher auch bei noch wesentlich ungünstigeren Bedingungen gültig sein.

3. Zusammenfassung. Nachdem in der vorangehenden Arbeit von Herzberg und Sponer neue bzw. genauere Werte[1]) für die Anregungsenergie des metastabilen Molekülterms und die Dissoziationsarbeit gegeben sind, ist es möglich, auch das rote und ultrarote Nachleuchten und damit das gesamte Spektrum des Nachleuchtens im aktiven Stickstoff zu deuten. Eine Beschreibung der Stoß- und Anregungsprozesse, die zur Emission dieses Spektrums auf Kosten der Rekombinationsenergie des aktiven, atomaren Stickstoffs führen, konnte entwickelt werden.

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden zum Teil im Sommer 1928 im Palmer Physical Laboratory in Princeton, N.J., ausgeführt. Herrn Professor K. T. Compton und dem International Education Board, die mir die Durchführung dieser Versuche ermöglichten, möchte ich nochmals herzlichst danken. Ergänzende Experimente wurden im Göttinger Zweiten Physikalischen Institut ausgeführt. Der Helmholtzgesellschaft und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir für diese Versuche Mittel und Apparate zur Verfügung stellten, möchte ich gleichfalls herzlichst danken.

Göttingen, II. Physikalisches Institut.

[1]) Der von Herzberg und Sponer als unwahrscheinlich ausgeschlossene Wert von 6,15 Volt für die Dissoziationsarbeit des Stickstoffmoleküls ist übrigens mit den hier entwickelten Vorstellungen über die Entstehung des Nachleuchtens auch vereinbar.

Röntgenographische Feinstruktur-Untersuchungen an Kupfer.

Von **F. Lihl** in Wien.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1934.)

Es wird gezeigt, daß zwischen Eisen und Kupfer bezüglich der kristallographischen Vorgänge bei verschiedenen Beanspruchungsarten, wie Zug-, Biege- oder Wechselbeanspruchung, Übereinstimmung besteht.

Schon im Bd. 74 dieser Zeitschrift haben V. Caglioti und G. Sachs[1]) über röntgenographische Untersuchungen an verschieden vorgereckten Kupferproben berichtet und erhielten für zwei untersuchte Netzebenenscharen Gesetzmäßigkeiten, die wohl ihrem Verlauf nach miteinander übereinstimmen, zahlenmäßig aber recht erhebliche Abweichungen voneinander aufweisen. Vorliegende Abhandlung sei daher vorerst der Überprüfung dieser Ergebnisse zur Deutung der Abweichungen gewidmet. Da die Untersuchung eines Metalls bei verschiedenen Beanspruchungsarten für die Erkenntnisse vom Wesen der Gitterstörungen von großer Bedeutung ist, wird im weiteren über einige Ergebnisse bei Biege- und Dauerbiegebeanspruchung berichtet.

I. Aufnahmeverfahren.

Können dem Material Proben entnommen werden, dann geben wohl Untersuchungen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren unter Verwendung der Korrekturformeln des Verfassers[2]) die meisten Aufschlüsse. Da aber die Untersuchung eines in eine Festigkeitsmaschine eingespannten Probestabes nach diesem Verfahren unmöglich ist, kamen nur Rückstrahlverfahren in Frage. Von diesen wieder mußte dem Kegelreflexionsverfahren[3]) der Vorzug gegeben werden, da nur bei diesem Verfahren für die beiden untersuchten Interferenzwinkel ein möglichst senkrechter Schnitt der gebeugten Röntgenstrahlen mit dem Film gewährleistet schien. Um die wertvollen Einblicke in den Vorgang der Kristallgleitung bei den einzelnen Beanspruchungsarten, besonders bei der Unterscheidung von ruhender und wechselnder Beanspruchung, nicht zu verlieren, wurden sämtliche Aufnahmen mit ruhendem Film und Präparat ausgeführt. Untersucht wurde geglühtes Kupfer bei Wahl folgender Aufnahmebedingungen:

Strahlenquelle: Seemannsche Glühkathodenröntgenröhre mit großem Fokus, so daß die gesamte Blendenöffnung von Röntgenstrahlen erfüllt war.

---

[1]) V. Caglioti u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **74**, 647–654, 1932. — [2]) F. Lihl, ZS. f. Krist. **83**, 193–221, 1932. — [3]) F. Regler, ZS. f. Phys. **74**, 547–564, 1932.

Strahlung: Fe K_α-Strahlung.

Öffnungswinkel des Kegels: 60°.

Blende: kreisförmig, Durchmesser 0,21 cm.

Blendenlänge: 5,7 cm.

Kegelscheitel-Präparat-Entfernung: 7,5 cm.

Belichtungszeit: 3 Minuten bei 40 mA und 30 kV_{max} unter Verwendung einer Apparatur in Halbwellenschaltung.

Vermessene Interferenzlinien: $(113)_\alpha$ und $(222)_\alpha$.

Eine Berechnung der Änderung der Netzebenenabstände aus den vermessenen Linienbegrenzungen[1]) versprach gegenüber den schon aus Untersuchungen verschieden vorgereckter Eisenprobestäbe gewonnenen Resultaten keine neuen Aufschlüsse, weshalb auch von einer derartigen Umrechnung abgesehen wurde und nur die jeweils erhaltenen Breiten der Interferenzlinien, die naturgemäß noch von den Kamera- und Abstandsbedingungen abhängen, angegeben sind. Da ferner vorliegende Arbeit im wesentlichen nur einen kurzen Untersuchungsbericht darstellen soll, sei auch bezüglich der physikalischen Deutung der Ergebnisse auf diese Arbeit des Verfassers[2]) verwiesen.

II. Untersuchungsergebnisse.

Nach der Art der Beanspruchung gliedern sich die Versuche in drei Gruppen, nämlich Zug-, Biege- und Dauerbiegeversuche.

1. Zugversuche. Um einen vollständigen Kurvenzug für die Abhängigkeit der Interferenzlinienbreite von der Beanspruchung im elastischen Gebiet sowie im Gebiet der bildsamen Verformung zu erhalten, mußten die Versuche für beide Bereiche getrennt durchgeführt werden. Während nämlich die Untersuchungen im elastischen Gebiet direkt an der Festigkeitsmaschine vorgenommen wurden, erfolgte die Aufnahme des Bereiches der bildsamen Verformung in der Art, daß die Probestäbe, die ausnahmslos rechteckigen Querschnitt hatten, kurzzeitig vorgereckt, 1 Minute auf der entsprechenden Beanspruchung gehalten und nach dem Ausspannen der röntgenographischen Untersuchung unterzogen wurden. Die im Fraunhoferschen Mikrometer vermessenen Interferenzlinienbreiten[3]) sind in Tabelle 1 in Abhängigkeit von der Beanspruchung in kg/mm² zusammengestellt.

Graphisch dargestellt zeigt diese Abhängigkeit Fig. 1, aus welcher der vollständig konforme Verlauf dieser Kurvenzüge mit den entsprechenden

---

[1]) F. Lihl, Ann. d. Phys. (5) **19**, 305–334, 1934. — [2]) F. Lihl, Phys. ZS., im Druck. — [3]) Unter Linienbreite ist immer die durch Überlagerung der K_{α_1}- und K_{α_2}- Interferenzlinien entstandene Breite zu verstehen.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Breite der $(113)_\alpha$- und $(222)_\alpha$-Interferenzlinie von der Beanspruchung in kg/mm².

Beanspruchung in kg/mm²	Elastisches Gebiet				Gebiet der bildsamen Formänderung				
	0	1,2	2,4	3,6	6,0	12,0	18,0	21,0	23,2 *
$B_{(113)}$ in mm	2,38	2,41	2,43	2,46	2,60	3,08	3,48	3,76	4,00
$B_{(222)}$ in mm	2,53	2,55	2,58	2,60	2,81	3,40	3,91	4,22	4,52

* Festigkeit.

Kurven für Eisen[1]) zu erkennen ist. Im elastischen Gebiet ist die Zunahme der Interferenzlinienbreite mit der Beanspruchung für beide Kurven gering, um dann bei einer Beanspruchung von 4,2 kg/mm² bedeutend steiler anzusteigen. In beiden Bereichen ist diese Abhängigkeit linear. Es folgt also aus diesen Untersuchungen, daß Kupfer ebenso wie Eisen eine ausgeprägte *Streckgrenze* besitzt, die im untersuchten Falle bei 4,2 kg/mm² liegen muß.

Die geringen Abweichungen der Punkte im Gebiet der bildsamen Verformung von der Geraden, wogegen die Punkte im elastischen Gebiet streng die gerade Linie befriedigen, finden darin ihre Erklärung, daß die Diagramme im elastischen Gebiet von der gleichen Stelle ein und desselben Probestabes stammen, während die Untersuchungen im Gebiet der bildsamen Verformung an verschiedenen Probestäben immer in der Stabmitte vorgenommen wurden. Da nun die Verteilung der Gitterstörungen entlang des Probestabes inhomogen ist[2]) und das Maximum nicht streng in der Stabmitte liegen muß, sind derartige Abweichungen verständlich. Die relativ starken Abweichungen des der Bruchstelle entsprechenden Punktes von der Geraden sind aus der Querschnittsverminderung durch die nicht in Rechnung gesetzte Einschnürung zu erklären. Dem Kurvenverlauf gemäß würde dem untersuchten Kupfer eine Festigkeit von 24,2 kg/mm² entsprechen.

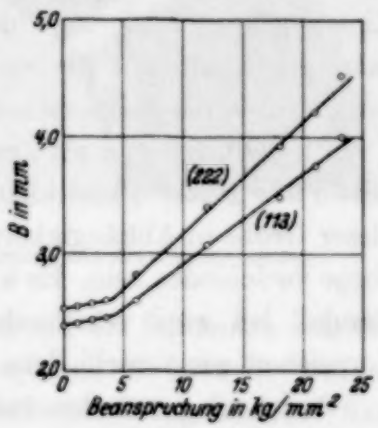


Fig. 1.
Abhängigkeit der Interferenzlinienbreite B von der Beanspruchung in kg/mm².

Daß der eben besprochene Kurvenverlauf für alle Netzebenen derselbe ist, erhellt auch aus der eingangs erwähnten Abhandlung von V. Caglioti

[1]) F. Regler, Mitteilungen d. Techn. Versuchsamtes **21**, 34, 1932; Ergebnisse der Techn. Röntgenkunde III, S. 186. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1933; F. Lihl, Phys. ZS., im Druck. — [2]) F. Regler, Mitt. des Techn. Versuchsamtes **22**, 57, 1933.

und G. Sachs[1]), in der unter Verwendung der Planfilmreflexionsmethode mit rotierendem Film die Änderung der Halbwertsbreiten der $(133)_\alpha$- und $(024)_\alpha$-Interferenzlinie von Kupfer bei verschiedenen Vorreckungsgraden untersucht wird. Die so erhaltenen Kurven zeigen, verglichen mit den Kurven der Fig. 1, gleichen Verlauf. Die Punkte im Gebiet der bildsamen Verformung liegen in einer Geraden, die aber nicht durch den Punkt, der der Beanspruchung Null entspricht, hindurchgehen. Die Lage des Knickes an der Streckgrenze wäre nach diesen Kurven bei ungefähr 5 kg/mm² — also in derselben Größenordnung wie bei den hier untersuchten Kupferproben — zu suchen.

Als unzulässig muß aber, wie Verfasser[2]) nachweisen konnte, der Schluß von der Linienbreite bzw. Halbwertsbreite auf die Schwankung eines „mittleren Gitterparameters" angesehen werden, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Das Kristallgitter des verformten Materials ist nicht mehr mit dem des unverformten identisch, da durch jedwede Beanspruchung, also jede Energieerhöhung, die Symmetrie des Kristallgitters erniedrigt wird[3]). Die Elementarzelle von Kupfer im gestörten Zustande kann nicht mehr durch das kubische System beschrieben werden. Es kann daher die Linienverbreiterung aus der Überdeckung von Interferenzlinien, die man durch alle für die vorkommenden Elementarzellen möglichen Vertauschungen der Millerschen Indizes erhält, erklärt werden.

2. Definiert man als „mittleren Netzebenenabstand" das arithmetische Mittel aus größtem und kleinstem Wert[4]), so kann der funktionelle Verlauf dieser Größe in Abhängigkeit von der Verformung von Netzebene zu Netzebene verschieden sein. Es kann die Differenz der „mittleren Netzebenenabstände" bei zwei verschiedenen Verformungsgraden sowohl verschiedenes Vorzeichen wie verschiedene Größe haben.

3. Ist also aus der tatsächlichen Linienbreite eine Berechnung der Änderung des Gitterparameters des verformten Kupfers unter Zugrundelegung des kubischen Systems nicht mehr erlaubt, dann ist naturgemäß auch aus der willkürlich definierten Halbwertsbreite als Linienbreite in halber Höhe des α_1-Maximums eine derartige Berechnung unmöglich, und zwar schon aus dem Grunde, da die Schwärzungsverteilung innerhalb der Interferenzlinie in radialer Richtung — abgesehen von der Elektronenbelegung des Brennfleckes — von der Beanspruchungsart, der Be-

[1]) V. Caglioti u. G. Sachs, a. a. O. — [2]) F. Lihl, Phys. ZS., im Druck. — [3]) F. Regler, Ann. d. Phys. (5) **19**, 637–664, 1934. — [4]) Bei Berechnung der Netzebenenabstände aus den Linienbegrenzungen ist notwendig die Divergenz der primären Röntgenstrahlen zu berücksichtigen [F. Lihl, Ann. d. Phys. (5) **19**, 305–334, 1934, Abschn. IV].

anspruchungsgeschwindigkeit, sowie von der ursprünglichen Lage der Kristalle abhängig sein kann.

Nach diesen Darlegungen wird also verständlich, daß die von Caglioti und Sachs aus den beiden Interferenzlinien errechneten „Gitterdehnungen" nicht miteinander übereinstimmen, sondern besonders für die vielkristalline Probe recht beträchtliche Abweichungen voneinander zeigen (beim Bruch ungefähr 38%). Die relativ geringeren Abweichungen bei der einkristallinen Probe dürften sich aus der geänderten Schwärzungsverteilung, bedingt durch die Anisotropie des Präparates, erklären lassen.

2. *Biegeversuche.* Zur Vornahme der Biegeversuche diente ein geglühter Cu-Stab vom Querschnitt 12×5 mm^2 und einer Länge von 100 mm,

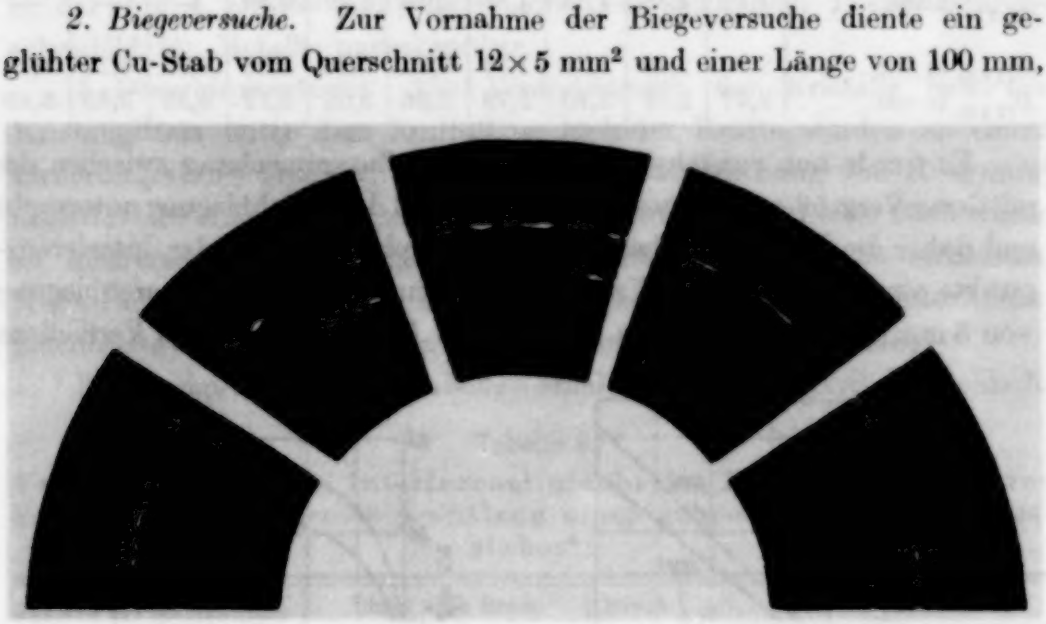


Fig. 2. Änderung der peripheren Interferenzpunktbreite mit der Durchbiegung.

der in einer kleinen Biegemaschine durch Druck auf die Stabmitte schrittweise durchgebogen und jeweils röntgenographisch untersucht wurde. Die beiden Stabenden waren bei dieser Versuchsanordnung lose auf fixe Schneiden gelagert. Die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Durchbiegungsgraden wurden, um den Einfluß der Alterung auszuschalten, gleich und möglichst kurz gehalten. In Fig. 2, die einen Überblick über die schon mit freiem Auge sichtbare Veränderung der Diagramme geben soll, sind aus charakteristischen Kegel-Reflexionsdiagrammen, entsprechend fünf verschiedenen Durchbiegungsgraden, fünf Sektoren zu einem Kegeldiagramm zusammenkopiert. Der erste Sektor stammt vom Ausgangsmaterial, die weiteren vier Sektoren sind Teile der Diagramme des 1,5, 3,2, 10 bzw. 28,5 mm durchgebogenen Kupferstabes. Aus dieser Figur geht hervor, daß durch den Vorgang des Biegens eine Verbreiterung der Interferenzpunkte (monochromatische Anteile von Asterismen) in peripherer Richtung eintritt,

die ein Maß für die Vergrößerung des Streuwinkels der Kristalle um die einzelnen, ursprünglich im Material regellos verteilten Faserachsen darstellt[1]).

Tabelle 2.

Abhängigkeit der peripheren Interferenzpunktbreite p und der Linienbreite B der $(113)_\alpha$- und $(222)_\alpha$-Linie von der Durchbiegung.

Durchbiegung in mm	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,2	5,0	10,0	20,5	28,5
$p_{(113)}$ in mm . . .	1,18	1,43	1,76	2,09	2,39	3,05	4,15	—	—	—
$p_{(222)}$ in mm . . .	1,19	1,38	1,64	1,88	2,18	2,77	3,59	—	—	—
$B_{(113)}$ in mm . . .	2,32	2,42	2,51	2,58	2,64	2,76	2,86	3,03	3,12	3,16
$B_{(222)}$ in mm . . .	2,47	2,57	2,70	2,79	2,86	3,01	3,12	3,33	3,45	3,49

Es wurde nun zunächst der funktionelle Zusammenhang zwischen der mittleren Vergrößerung dieses Streuwinkels und der Durchbiegung untersucht und daher die Diagramme bezüglich der peripheren Breite der Interferenzpunkte vermessen. Dieser Verlauf konnte nur bis zu einer Durchbiegung von 5 mm verfolgt werden, da die weiteren Diagramme zufolge Verfließens

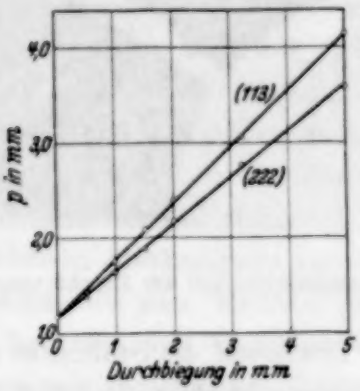


Fig. 3.
Abhängigkeit der peripheren Interferenzpunktbreite von der Durchbiegung.

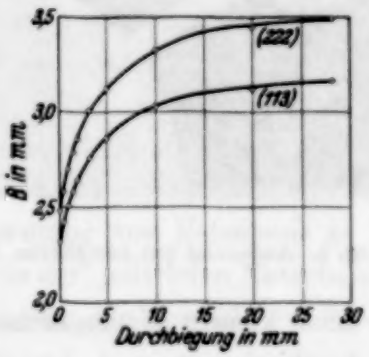


Fig. 4.
Abhängigkeit der radialen Interferenzlinienbreite von der Durchbiegung.

der Interferenzpunkte ineinander eine eindeutige Vermessung nicht mehr zuließen. Die Ergebnisse der Messungen in Millimetern sind aus den Zeilen $p_{(113)}$ und $p_{(222)}$ der Tabelle 2 zu ersehen. Die eingetragenen Werte sind durch Mittelwertbildung aus einer gleichen Anzahl der größten Interferenzpunkte entstanden.

Aus Fig. 3, die die Abhängigkeit der p von der Durchbiegung graphisch zeigt, folgt der lineare Zusammenhang zwischen der mittleren Vergrößerung des Streuwinkels der Kristalle um die Faserachsen und

[1]) F. Regler, Phys. ZS. **33**, 435—438, 1932.

der Durchbiegung. Bemerkenswert ist auch, daß die periphere Interferenzpunktbreite der $(1\,1\,3)_\alpha$- und $(2\,2\,2)_\alpha$-Linie für den unbeanspruchten Probestab praktisch gleich sind, während die Neigungswinkel der beiden Geraden gegen die Abzissenachse differieren, und zwar ist der Neigungswinkel für die $(1\,1\,3)_\alpha$-Linie größer als für die $(2\,2\,2)_\alpha$-Linie.

Um auch hier ein Maß für die Änderung des Kristallgitters zu gewinnen, wurden die Breiten der Interferenzlinien vermessen und so die in den Zeilen $B_{(1\,1\,3)}$ und $B_{(2\,2\,2)}$ der Tabelle 2 eingetragenen Gesetzmäßigkeiten erhalten. Aus der graphischen Darstellung dieser Abhängigkeit in der Fig. 4 ist die Ähnlichkeit mit dem bekannten Last-Dehnungsschaubild für Metalle unverkennbar.

3. Dauerbiegeversuche. Die Veränderungen der Kristalle bzw. des Kristallgitters unter dem Einfluß wechselnder Kräfte wurden an einem Dauerbiegestab[1]) studiert, der durch eine Beanspruchung von 10 kg/mm² nach $7{,}5 \cdot 10^6$ Lastwechsel zum Bruch gebracht wurde. Dieser Stab wurde an mehreren Stellen röntgenographisch untersucht und die erhaltenen Kegel-Reflexionsdiagramme sowohl bezüglich der radialen Interferenzlinienbreite wie der peripheren Interferenzpunktbreite vermessen.

Fig. 5 zeigt die nach der Tabelle 3 erhaltenen Abhängigkeiten graphisch.

Tabelle 3.

Verlauf der radialen Interferenzlinienbreite B und der peripheren Interferenzpunktbreite p entlang eines gebrochenen Dauerbiegestabes*).

Abstand der untersuchten Stelle vom Bruch	Links vom Bruch			Bruch	Rechts vom Bruch			
	40	22	5	0	5	10	20	30
$B_{(1\,1\,3)}$ in mm	3,50	3,67	3,91	3,99	3,94	3,90	3,84	3,80
$p_{(1\,1\,3)}$ in mm	2,74	2,54	2,10	1,46	1,54	1,59	1,65	1,86
$B_{(2\,2\,2)}$ in mm	3,93	4,21	4,43	4,52	4,46	4,40	4,34	4,30

*) Die Bezeichnungen „links" bzw. „rechts" beziehen sich auf die Skizze des Dauerbiegestabes in Fig. 5.

Als Abszissen sind die Abstände der untersuchten Punkte voneinander, als Ordinate die Linienbreite (links) bzw. der Mittelwert aus den Punktbreiten (rechts) aufgetragen. Die unterhalb der Abszissenlinie ersichtliche Skizze veranschaulicht schematisch die Form des Dauerbiegestabes. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur der Kurvenverlauf für die (113)-Netzebene eingezeichnet. Die entsprechenden Kurven für die (222)-Netzebene verlaufen vollkommen analog.

[1]) Für die Beistellung des Dauerbiegestabes bin ich Herrn Dr.-Ing. A. Pohl zu Dank verpflichtet.

Da der Vergleich der Werte für die Linienbreite der beiden Netzebenenscharen von großer Wichtigkeit für die Schlußfolgerung ist, sind in der letzten Zeile der Tabelle 3 die Linienbreiten der $(222)_\alpha$-Interferenzlinie enthalten.

Aus den beiden Kurven der Fig. 5 ist vor allem die Gesetzmäßigkeit zu erkennen, daß sich der Verlauf der peripheren Interterenzpunktbreite zu dem der radialen Interferenzlinienbreite gerade entgegengesetzt verhält. Während nämlich die radiale Interferenzlinienbreite von beiden Seiten gegen die Bruchstelle zunimmt, zeigt die Kurve für die periphere Interferenzpunktbreite den entgegengesetzten Gang. Je flacher bzw. steiler die Kurve für die Linienbreite von der Bruchstelle *abfällt*, desto flacher bzw. steiler *steigt* die Kurve für die Punktbreite an.

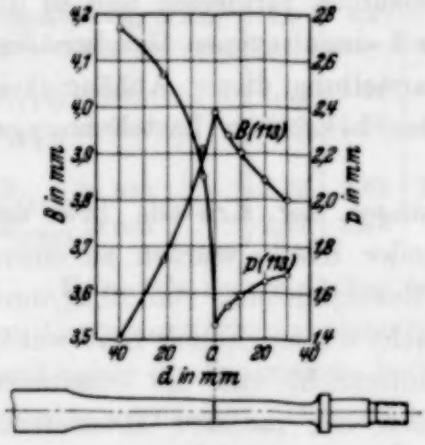


Fig. 5.
Verlauf der radialen Interferenzlinienbreite und der peripheren Interferenzpunktbreite der $(113)_\alpha$-Linie entlang eines gebrochenen Dauerbiegestabes.

Mit Hilfe von Laue-Aufnahmen aus dem unbeanspruchten und beanspruchten Teil des Stabes konnte der Beweis erbracht werden, daß die Interferenzpunkte in beiden Fällen Teile von Asterismen darstellen. Aus dem entgegengesetzten Verhalten der beiden Kurven der Fig. 5 kann also geschlossen werden, daß durch wechselnde Kräfte eine Zerrüttung der Kristalle eintritt. Das entgegengesetzte Verhalten von Gitterstörung und Kristallgleitung bei ruhend und wechselnd beanspruchten Materialien kann daher auch zur Unterscheidung zwischen den beiden Beanspruchungsarten herangezogen werden. Enthält nämlich ein Diagramm eine große Zahl kleiner Interferenzpunkte bei relativ hoher Linienbreite, dann liegt Wechselbeanspruchung des untersuchten Objektes vor.

III. Schlußfolgerung.

Aus allen Untersuchungen kann noch folgende wichtige Gesetzmäßigkeit erkannt werden. Greift man aus den drei Tabellen bzw. den entsprechenden Kurven, beispielsweise für die $(113)_\alpha$-Interferenzlinie, einen beliebigen, aber in allen Fällen gleichen Wert für die Linienbreite heraus und ordnet diesem den entsprechenden Wert für die $(222)_\alpha$-Interferenzlinie zu, so ergibt sich, unabhängig von der Beanspruchungsart, volle Übereinstimmung. Auch die Linienbreite beim Bruch des Materials ist für jede untersuchte Interferenzlinie unabhängig von der Bruchursache.

Dieses Ergebnis ist eine weitere Bestätigung der Annahme, daß sich das Kristallgitter unabhängig von der Beanspruchungsart nur abhängig von der dem Gitter zugeführten Energie ändert. Die Gitterstörungen beim Bruch des Materials sind für die zugeführte Maximalenergie charakteristisch, nach deren Überschreitung die Lösung der atomaren Bindungen eintritt[1]).

Zusammenfassung.

In obiger Abhandlung wird gezeigt, daß zwischen den kristallographischen Vorgängen bei der Verformung von Eisen und Kupfer Übereinstimmung besteht und daß die entsprechenden röntgenographisch ermittelten Größen den gleichen Gesetzmäßigkeiten gehorchen, die wie folgt kurz zusammengefaßt werden können:

1. Das Vorhandensein einer Streckgrenze für Kupfer wird durch die röntgenographische Untersuchung verschieden vorgereckter Probestäbe bewiesen. Die Zunahme der Linienbreite mit der Beanspruchung in kg/mm^2 erfolgt im elastischen Gebiet und im Gebiet der bildsamen Formänderung linear.

2. Die mittlere periphere Verbreiterung der Interferenzpunkte (Vergrößerung des Streuwinkels der Kristalle um ihre Faserachsen) nimmt mit steigender Verformung zu. Aus *Biegeversuchen* folgt, daß diese Verbreiterung mit der Durchbiegung in einem linearen Zusammenhang steht, während die Abhängigkeit der Linienbreite von der Durchbiegung mit dem bekannten Last-Dehnungsdiagramm übereinstimmt.

3. Die Untersuchung eines gebrochenen *Dauerbiegestabes* ließ ein Maximum der Gitterstörungen an der Bruchstelle und ein Abklingen dieser Gitterstörungen nach beiden Seiten erkennen. Mit Zunahme dieser Gitterstörungen kann aus der Verkleinerung der Interferenzpunkte auf eine Zerrüttung der Kristalle geschlossen werden.

Die Änderung des Kristallgitters ist abhängig von der dem Gitter zugeführten Energie, unabhängig aber von der Beanspruchungsart.

Die Untersuchungen wurden in der staatlich autorisierten Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen in Wien VI ausgeführt. Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Regler danke ich herzlichst für die Überlassung der Apparatur sowie für seine wertvollen Ratschläge.

---

[1]) F. Regler, Ann. d. Phys. (5) **19**, 637—664, 1934.

Über die Abhängigkeit der Linienform der Hg-Linie 2537 Å von der Beobachtungsrichtung der Resonanzstrahlung[1]).

Von **M. Moraczewska** in Warschau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Mai 1934.)

Die Linienbreite der Hg-Resonanzlinie 2537 Å bei Zimmertemperatur ist im wesentlichen durch den Dopplereffekt bedingt. Infolgedessen muß man eine Abhängigkeit der Linienform von der Beobachtungsrichtung der Resonanzstrahlung erwarten. Es wurde festgestellt, daß bei Erregung der Resonanzfluoreszenz des Hg-Dampfes mit der selbstumgekehrten Linie 2537 Å unter einem Winkel von ungefähr 15° zur Einstrahlung eine selbstumgekehrte Linie, unter einem Winkel von 90° eine Linie von der Dopplerform ausgestrahlt wird.

Die Breite der Resonanzlinie des Hg-Dampfes ist bei hinreichend niedriger Gasdichte und in Abwesenheit fremder Gaszusätze praktisch nur durch den Dopplereffekt bedingt, der durch die Wärmebewegung der Atome verursacht wird. Während nämlich die durch den Dopplereffekt verursachte Intensitätsverteilung der Hg-Resonanzlinie bei dem einer Temperatur von 20° C entsprechenden Sättigungsdruck von 10^{-3} mm die Halbwertsbreite $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ Å aufweist, beträgt die aus der Strahlungsdämpfung folgende natürliche Linienbreite nur $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ Å. Die übrigen Ursachen der Linienverbreiterung, wie z. B. die Stoßdämpfung, kommen nur in Betracht, wenn man den Hg-Dampf bei höheren Dichten untersucht oder ihm fremde Gase zusetzt. Die Linienform der ungestörten Resonanzlinie ist also in hohem Grade durch den Dopplereffekt allein gegeben, was durch Messungen von Malinowski[2]), Rump[3]) tatsächlich experimentell bestätigt wurde.

Genauer genommen, haben wir es im Falle der Hg-Resonanzlinie mit fünf Hyperfeinstrukturkomponenten zu tun, deren Intensitätsverteilung durch je eine Dopplerkurve von der Form

$$J_\lambda = J_{\lambda_0} e^{-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda}\right)^2 \ln 2} \tag{1}$$

dargestellt wird, wobei die Abstände der Linienmitten $-24{,}5 - 10{,}4\ 0 + 11{,}4 + 21{,}4$ m Å betragen. Da alle fünf Komponenten ein analoges Verhalten aufweisen, genügt es, im folgenden nur eine einzelne Komponente zu betrachten.

---

[1]) Eine vorläufige Mitteilung ist in Bull. Ac. Pol. erschienen. — [2]) A. v. Malinowski, Ann. d. Phys. **44**, 935, 1914. — [3]) W. Rump, ZS. f. Phys. **29**, 196, 1924.

Es wurde schon öfters der Zusammenhang zwischen der Linienbreite der eingestrahlten und der emittierten Linie untersucht. Hier sei vor allem Rump erwähnt, der eine Zunahme der Halbwertsbreite der emittierten Linie bei Erhöhung der Temperatur des Hg-Dampfes in der Resonanzkammer festgestellt hat. Auch hat Rump darauf hingewiesen, daß senkrecht zur Einfallsrichtung der erregenden Strahlung die Resonanzlinie die normale Dopplerbreite aufweisen wird, während die in der Richtung der einfallenden Welle zurückgesandte Strahlung eine geringere Halbwertsbreite haben muß, als die einfallende Linie.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Zweck, auf die Frage der Abhängigkeit der Linienform der Resonanzstrahlung von derjenigen der Anregung näher einzugehen und zu ihrer Klärung beizutragen.

Eine Abhängigkeit der Linienform von der eingestrahlten Linie kann man nur dann erwarten, wenn die Verweilzeit im erregten Zustand kurz ist im Vergleich zur mittleren Flugdauer der Atome. In diesem Falle wird das Atom während des ganzen Zeitintervalls vom Moment der Absorption bis zu dem der Emission im selben ungestörten Zustand verbleiben, so daß die Reemission noch unter dem Einfluß der Anregungsbedingungen stehen wird, durch welche die Linienform in irgendwelcher Weise bestimmt sein wird.

Betrachten wir ein evakuiertes Quarzgefäß mit Hg-Dampf bei Zimmertemperatur. Wenn die Linie 2537 Å eingestrahlt wird, so sprechen die Atome, da wie oben angeführt wurde, die Verbreitung, die infolge Strahlungsdämpfung entsteht, klein ist, nur auf einen äußerst schmalen Frequenzbereich an. Dieser Bereich stimmt überein mit der Frequenz, die den Atomen bei ihrer Bewegung relativ zur primären Lichtquelle als ihre Ruhfrequenz erscheint. Wenn ν_0 die Frequenz der Linienmitte, ξ die Geschwindigkeitskomponente des Atoms in der Richtung der Normalen der einfallenden Welle bedeutet, so wird das Atom die Frequenz

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{\xi}{c}\right) \tag{2}$$

absorbieren, entsprechend einer gegen die Linienmitte um $\nu - \nu_0 = \frac{1}{\lambda}\xi$ verstimmten Frequenz. Den zentralen Teil der Linie werden nur diejenigen Atome absorbieren, welche keine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Normalen der einfallenden Welle haben. Betrachtet man jetzt die von dem Hg-Dampf emittierte Resonanzstrahlung unter einem Winkel von 90° zur Richtung der erregenden Strahlung, so können die Atome, die die Linienmitte absorbiert haben, in der Beobachtungsrichtung alle möglichen Geschwindigkeitskomponenten haben. Man wird demnach in dieser Richtung

eine Spektrallinie mit der vollen Dopplerbreite erhalten, selbst wenn die Erregung nur mit dem streng monochromatischen zentralen Teil der Linie stattgefunden hat. Dasselbe gilt auch für jeden anderen Bereich der anregenden Linie.

Anders verhält es sich mit der Resonanzstrahlung, die in der Richtung der einfallenden Welle zurückgesandt wird (Beobachtung parallel zu Einstrahlungsrichtung). Diese muß bei streng monochromatischer Erregung ebenfalls streng monochromatisch sein. Wenn die Verweilzeit im erregten Zustand hinreichend kurz ist im Vergleich zur Flugdauer der Atome, was im Fall des Hg-Dampfes bei Zimmertemperatur zutrifft, da hier die mittlere Zeitdauer zwischen zwei Zusammenstößen etwa 1000 mal so groß ist wie die Verweilzeit, so bleibt die thermische Bewegung des Atoms zwischen Absorptions- und Reemissionsakt in der vorwiegenden Mehrzahl der Fälle konstant und die Reemission ergibt dieselbe gegen die ungestörten Verhältnisse verstimmte Frequenz, die vom Atom absorbiert worden ist. Wenn man dagegen antiparallel zur Einstrahlung anvisiert, so wird, da die Bewegung unverändert bleibt, ein z. B. auf die Lichtquelle zufliegendes Atom sich vom Beobachter entfernen, d. h. die gelieferte Frequenzänderung wird im Vergleich zu derjenigen bei paralleler Anvisierung gegen die Linienmitte symmetrisch zur anderen Seite gelegen sein, mit anderen Worten, Rot und Blau werden vertauscht sein.

In der Richtung der Einstrahlung ist also die Linienform der Resonanzemission von der Form der anregenden Linie abhängig.

Wenn die Beobachtungsrichtung der Resonanzstrahlung mit der Einstrahlung einen spitzen oder erhabenen Winkel einschließt, so wird die Linienform der Resonanzstrahlung von derjenigen der Einstrahlung abhängen und mehr oder weniger von der Dopplerform abweichen.

Dagegen wird, wenn die Verweilzeit im angeregten Zustand groß ist im Vergleich zur mittleren Zeitdauer zwischen zwei Stößen, die Linienform der Emission unabhängig sein von der Art des eingestrahlten Lichtes. Ein Atom, das mit einer Frequenz ν_1 angeregt worden ist, wird in diesem Falle vor dem Eintritt des Emissionsprozesses eine Reihe weiterer Zusammenstöße erlitten haben und daher im Moment der Emission sich in einem Zustand befinden, der durch eine von ν_1 verschiedene Frequenz ν_2 charakterisiert ist. Dieser Fall ist verwirklicht, wenn die Resonanzstrahlung in einem Dampf erregt wird, dessen Absorptionslinie durch Stoßdämpfung verbreitert ist. Pringsheim und Orthmann[1]) haben gezeigt, daß in diesem

[1]) P. Pringsheim u. W. Orthmann, ZS. f. Phys. **43**, 9, 1927.

Falle die Linienbreite des emittierten Lichtes immer druckverbreitert (d. h. so groß wie es der Strahlungsdämpfung entspricht) ist, unabhängig davon, welche Intensitätsverteilung die erregende Linie aufweist. Die Beobachtung erfolgte unter einem Winkel von 45°, was hinreichend darauf hinweist, daß diese Unabhängigkeit von den Anregungsbedingungen für alle Richtungen gilt.

Beim Übergang zu großen Hg-Dampfdichten geht die Resonanz in selektive Reflexion über (Verweilzeit = 0), eine Erscheinung, bei der die einzelnen Atome nicht mehr unabhängig voneinander sind, und die infolgedessen einen von der Resonanzstrahlung ganz verschiedenen Mechanismus aufweist.

Zusammenfassend kann man sagen: Unter einem Winkel von 90° zur Erregungsrichtung ist die Linienbreite der Resonanzemission immer diejenige, wie es den Versuchsbedingungen im Resonanzgefäß entspricht, d. h. die Linie weist die der Temperatur des Hg-Dampfes entsprechende Dopplerbreite in ungestörten Verhältnissen (Verweilzeit merklich kleiner als die mittlere Stoßzeit) oder Stoßverbreiterung (Verweilzeit größer als die mittlere Stoßzeit) auf, unabhängig von der Breite der Primärstrahlung. Parallel und antiparallel zur Einstrahlung dagegen ist die Linienform der Resonanzstrahlung von der Form der erregenden Linie abhängig, solange die Verweilzeit kurz ist im Vergleich zur mittleren Zeit zwischen zwei Stößen der Atome.

Wir wollen uns näher mit diesem Falle befassen, der experimentell bisher nicht untersucht worden ist.

Betrachten wir einzeln die verschiedenen Möglichkeiten.

Bei streng monochromatischer Erregung ist, wie schon oben erwähnt, die Ausstrahlung parallel und antiparallel zur Einstrahlung ebenfalls streng monochromatisch.

Bei Anregung mit der vollen Dopplerform erhält man bei Beobachtung parallel zur Einstrahlung ebenfalls eine Resonanzlinie mit Dopplerverteilung, nur wird, woraut schon Rump[1]) hingewiesen hat (ohne diesbezügliche Beobachtungen durchzuführen), die emittierte Linie schmäler als die eingestrahlte sein. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung darin, daß die Linienmitte und die ihr benachbarten Teile der eingestrahlten Linie im Vergleich zu den Rändern wesentlich stärker vom Hg-Dampf absorbiert werden. Kunze[2]) hat den Fall der Intensitätsverteilung der Resonanzlinie des ungestörten Hg-Dampfes rechnerisch behandelt und ist zu dem Resultat gekommen, daß im Falle der Einstrahlung einer idealen Dopplerform von

[1]) W. Rump, l. c. — [2]) A. Kunze, Ann. d. Phys. (4) **85**, 1013, 1928.

der Temperatur T, die Halbwertsbreite der Emissionslinie parallel zur Einstrahlung der Temperatur $T/2$ entsprechen wird.

Dieselbe Linienform sollte man bei Beobachtung der Resonanzstrahlung in der Verlängerung der Einfallsrichtung der erregenden Strahlung (antiparallel zur Einstrahlung) erwarten, doch muß die in dieser Richtung emittierte Resonanzfluoreszenz eine wesentliche Modifikation infolge der Reabsorption im Hg-Dampf der Resonanzkammer aufweisen. Deshalb wird im folgenden von dieser Beobachtungsrichtung abgesehen.

Bei Erregung mit einer verbreiterten Linie, die im Absorptionsbereich des Hg-Dampfes konstante Intensität aufweist, wird in Emission längs der Einstrahlungsrichtung eine Linie von der normalen Dopplerform geliefert.

In den zwei zuletzt besprochenen Fällen (Einstrahlung der Dopplerform, Einstrahlung einer kontinuierlichen Intensität) wird die Emissionslinie die Gestalt einer Gaußschen Fehlerkurve haben. Wenn jedoch die Erregung mit einer Linie von stark anomaler Intensitätsverteilung, wie das z. B. bei monochromatischer Erregung der Fall war, stattfindet, so kommt parallel zur Einstrahlung diese Anomalie zum Vorschein.

Betrachten wir folgenden Spezialfall: Es werde eine verbreiterte Linie 2527 Å eingestrahlt, etwa das Licht einer schwach gekühlten, bei 4 bis 5 Amp. brennenden Quecksilberbogenlampe, deren Entladungen zur Verhütung von Selbstumkehr durch ein Magnetfeld an das Austrittsfenster gepreßt werden. Unter diesen Versuchsbedingungen sind die Hyperfeinstrukturkomponenten der von der Lampe stammenden Linie 2537 Å merklich verbreitert, und der Hg-Dampf in der Resonanzkammer kann als durch ein kontinuierliches Spektrum erregt betrachtet werden.

Das Licht der Quecksilberlampe passiert nun ein Absorptionsgefäß von entsprechender Länge, das Hg-Dampf in denselben Temperatur- und Druckverhältnissen wie die Resonanzkammer enthält. Infolge der selektiven Absorption in der Absorptionszelle erhält man eine Veränderung der Intensitätsverteilung im durchgegangenen Licht, da die Linienmitte wesentlich geschwächt wird. Die Intensitätsverteilung des durch die Absorptionszelle durchgelassenen Lichtes von der Wellenlänge λ ist, wie bekannt,

$$J_\lambda = J_0 e^{-\alpha_\lambda l}, \tag{3}$$

wo α_λ, der Absorptionskoeffizient, durch eine Fehlerkurve dargestellt wird:

$$\alpha_\lambda = 5{,}5 \cdot e^{-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda}\right)^2 \ln 2} \tag{4}$$

Wenn wir für J_0 die obenerwähnte kontinuierliche und konstante Intensität annehmen, so erhalten wir für die Intensitätsverteilung des durch die Absorptionszelle gefilterten und auf die Resonanzkammer fallenden

Lichtes die in Fig. 1, Kurve 1 dargestellte Form. Die von der Linienmitte weit entfernten Teile, in denen der eingeschaltete Hg-Dampf das kontinuierliche Spektrum nicht mehr merklich schwächt, sind nicht eingezeichnet, da sie für die Erwägungen belanglos sind.

Wir wollen in der Resonanzkammer nur eine dünne Schicht dl des Hg-Dampfes in unmittelbarer Nähe des Eintrittsfensters betrachten. Bei dieser Annahme ist die Intensität der vom Hg-Dampf absorbierten Strahlung von der Wellenlänge λ proportional zur Intensität der auffallenden Strahlung (J_λ) und zum Produkt aus dem Absorptionskoeffizienten α_λ und der Schichtdicke dl, das in erster Näherung an Stelle des Faktors $1 - e^{-\alpha_\lambda dl}$ gesetzt werden kann. In Fig. 1, Kurve 1, 2 ist der Verlauf der Funktion J_λ (Kurve 1) und der für die Schichtdicke $= 1$ berechneten Kurve

$$J_R \sim J_\lambda \alpha_\lambda \qquad (5)$$

(Kurve 2) eingezeichnet.

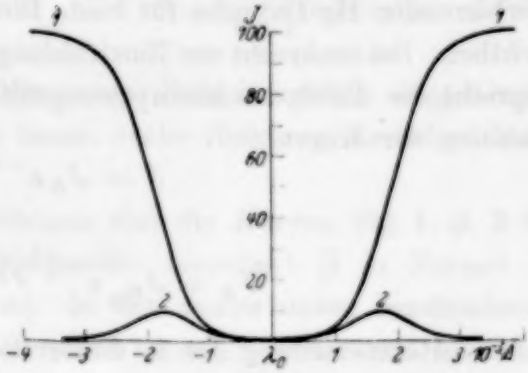


Fig. 1.

Wie schon oben erwähnt, wird die Ausstrahlung senkrecht zur Einstrahlung Dopplerform aufweisen. Bei Beobachtung in der Einstrahlsrichtung ist die Linienform durch die Form der eingestrahlten Linie bestimmt, und die emittierte, nach der Formel (5) berechnete Linie wird die Form der Kurve 2,

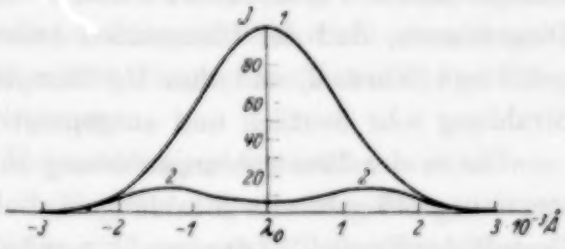


Fig. 2.

Fig. 1 haben. Es sei betont, daß die Rechnung sich auf die Annahme stützt, daß nur die Emission einer dünnen Schicht in der Nähe des Eintrittsfensters den Hauptanteil der beobachteten Resonanzstrahlung ergibt.

Den Unterschied in der Linienform in beiden Richtungen kann man mittels eines Absorptionsgefäßes auf folgende Weise feststellen. Läßt man das von einer Resonanzkammer ausgestrahlte Licht durch eine Absorptionszelle gehen, die Quecksilberdampf gleichen Druckes und gleicher Temperatur wie die Resonanzkammer enthält, so ist bekanntlich die Absorbierbarkeit einer Linie von der reinen Dopplerform viel größer als diejenige einer selbstumgekehrten Linie, in der die Linienmitte geschwächt ist oder völlig fehlt. Man kann also durch einen Vergleich der Abschwächung, die die

Resonanz senkrecht zur Einstrahlung und in der Einstrahlsrichtung bei Einschaltung des Absorptionsgefäßes erleidet, entscheiden, ob die in beiden Richtungen emittierte Linienform dieselbe ist, oder nicht. Den Vergleich kann man in der Weise durchführen, daß man in beiden Richtungen die von der Resonanzkammer gelieferte Intensität mit und ohne absorbierende Hg-Dampfschicht bei sonst unveränderten Versuchsbedingungen mißt. Um die absorbierende Hg-Dampfschicht auszuschalten, wird man den Hg-Dampf in der Absorptionszelle durch Kühlung des Ansatzrohres mit flüssiger Luft ausfrieren.

Die Intensitätsveränderung des Resonanzlichtes bei Einschaltung des absorbierenden Hg-Dampfes für beide Richtungen ist aus den Fig. 2 und 3 ersichtlich. Bei senkrecht zur Einstrahlung stehender Beobachtungsrichtung entspricht die durch das Absorptionsgefäß von der Länge l_1 durchgelassene Strahlung der Kurve

$$J = J_R e^{-\alpha_\lambda l_1}, \tag{6}$$

wo

$$J_R = J_{R_{\lambda_0}} e^{-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda}\right)^2 \ln 2} \tag{7}$$

die Intensitätsverteilung des in dieser Richtung ausgestrahlten Resonanzlichtes (Dopplerkurve) bedeutet. Die nach Formel (6) und (7) berechneten Kurven sind in Fig. 2, Kurve 2 und 1 eingezeichnet. Man ersieht aus den Diagrammen, daß der Unterschied zwischen der durch das Absorptionsgefäß mit (Kurve 2) und ohne Hg-Dampfschicht (Kurve 1) durchgelassenen Strahlung sehr deutlich und ausgeprägt ist.

Die in der Einstrahlungsrichtung zurückgesandte und durch das Absorptionsgefäß gefilterte Strahlung wird ebenfalls durch eine Kurve von der Gestalt der Formel (6) dargestellt, nur hat hier J_R, die Resonanzstrahlung, die Gestalt der Kurve 2, Fig. 1. Wie man aus Fig. 3 ersieht, wo die Intensitätsverteilung des Resonanzlichtes vor und nach Passieren der Absorptionszelle (Kurve 1 bzw. 2) eingezeichnet ist, unterscheiden sich beide Kurven viel weniger voneinander als im vorher besprochenen Fall. Die Gesamtintensitäten des Resonanzlichtes vor der Filtrierung sind in beiden Richtungen gleichgesetzt (gleicher Flächeninhalt der durch die Kurven 1 in Fig. 2 und 3 begrenzten Felder). Während in Fig. 2 das Verhältnis der vom Resonanzgefäß ausgehenden zu der durch das Absorptionsgefäß durchgelassenen Strahlung gleich 5,1 ist, beträgt dasselbe Verhältnis für Fig. 3 berechnet nur 1,9. Beachtenswert ist die bedeutend stärkere Abschwächung der inneren Teile der Ausbuchtungen der Kurve 1 durch den absorbierenden Hg-Dampf als diejenige der äußeren Teile. Dies hat seine Ursache darin,

daß, obwohl J_R denselben Wert für je 4 Frequenzen aufweist, dennoch J [Formel (6)] in den der Linienmitte näher gelegenen Teilen kleiner ausfällt, da der Exponentialfaktor hier infolge des größeren Wertes von α_λ kleiner ist. Bei hinreichend kleiner Länge l_1 des Absorptionsgefäßes wird die Abschwächung unmerklich, da in den Bereichen, wo J_R von Null verschieden ist, die Exponentialfunktion schon praktisch gleich Eins sein wird. Die Länge der Absorptionszelle muß so gewählt sein, daß in der Einstrahlungsrichtung noch keine gar zu merkliche Schwächung der vom Resonanzgefäß ausgehenden Strahlung stattfindet, während in transversaler Richtung die Schwächung schon bedeutend ist.

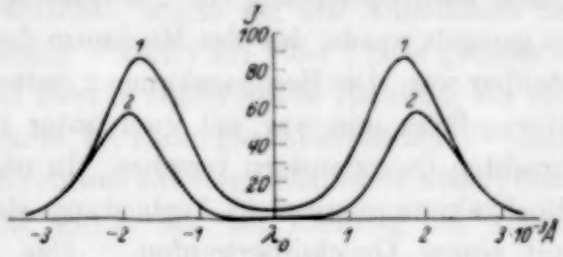


Fig. 3.

Zur Vereinfachung der Rechnungen sind die Kurven Fig. 1, 2, 3 für kleine Schichtdicken der Absorptionszellen berechnet [l in Formel (3) $= 1$ cm, l in Formel (6) $= 0{,}5$ cm]. In den weiter unten beschriebenen Versuchen betrugen die Schichtdicken $l = 1{,}8$ cm, $l_1 = 1{,}5$ cm. In diesem Falle bleibt der allgemeine Charakter der Kurven derselbe, nur werden die Unterschiede zwischen den Kurven 1 und 2 in Fig. 2 und 3 ausgeprägter, doch weist das Verhältnis der Gesamtintensitäten ohne und mit absorbierender Hg-Dampfschicht bei transversaler Beobachtung eine bedeutend größere Zunahme auf, als in der Einfallsrichtung.

Die Anordnung, die bei den Untersuchungen verwendet wurde, war folgende: Eine vertikale Hg-Lampe B (Fig. 4) aus Quarz mit einem in einer Vertiefung angebrachten Quarzfenster und gut mit fließendem Wasser gekühlten Elektroden brannte bei 4,2 Amp. Stromstärke und 120 Volt Spannung. Die Stromstärke wurde ständig kontrolliert und schwankte nur in sehr kleinen Grenzen, dank einer einfachen Einrichtung, die in der Einschaltung einer die Schwankungen hemmenden Selbstinduktion in den Stromkreis bestand. Die Entladungen wurden durch ein entsprechend angebrachtes Magnetfeld an das Austrittsfenster gepreßt. Nach Anzünden der Lampe wurde mit dem Beginn der Versuche ungefähr 20 Minuten gewartet, um die Einstellung des Gleichgewichtszustandes in der Lampe zu sichern. Zur Verhütung von Streulicht wurde die Lampe sorgfältig abgeblendet. Die von der Lampe ausgehenden Strahlen gingen durch ein Rohr aus schwarzem Papier, das mit einer Anzahl von Diaphragmen versehen war. Das durch eine Quarzlinse L_1 parallel gemachte Strahlenbündel passierte

das 1,8 cm lange Absorptionsgefäß A (Fig. 4), in dem die Linienmitte ausgeschnitten wurde, und fiel auf eine zweite Quarzlinse L_2, die die Strahlung im Innern des Resonanzgefäßes dicht hinter dem Eintrittsfenster sammelte. Die Einstellung des ultravioletten Lichtes geschah mittels einer Uranglasplatte nach Entfernung des Absorptionsgefäßes A, indem der Strahlengang so geregelt wurde, daß das Maximum der Fluoreszenz der Uranplatte feststellbar war. Die Resonanzkammer hatte die Gestalt eines Rayleighschen Horngefäßes und war mit zwei unter rechtem Winkel zueinander angebrachten Quarzfenstern versehen. In nächster Nähe des Gefäßes, das mit Hochvakuumpumpen in Verbindung stand, befand sich ein Ansatzrohr mit einem Quecksilbertropfen. Das Quarzfenster, durch welches die Strahlung in das Resonanzgefäß eintrat, mußte ungemein sorgfältig gereinigt und frei von jeglichen Fehlern sein, da sonst das Streulicht unzulässig stark wurde. Die Resonanzstrahlung konnte in zwei Richtungen beobachtet werden: unter einem Winkel von 90° (I in Fig. 4) und in der Einstrahlsrichtung, was in der Praxis einen Winkel von 10 bis 15° mit dem einfallenden Strahlenbündel bedeutet (Fig. 4, II). Das divergente Resonanzlicht wurde durch eine Quarzlinse L_3 parallel gemacht, fiel auf das 1,5 cm lange Absorptionsgefäß A_1 mit Ansatzrohr, das in flüssige Luft getaucht werden konnte, und wurde mittels einer zweiten in einer photographischen Kamera angebrachten Quarzlinse L_4 auf einer photographischen Platte P gesammelt. Bei den endgültigen Versuchen wurde so eingestellt, daß auf der Platte ein Bild der Linse L_3 entstand.

Fig. 4.

Große Sorgfalt wurde der Vermeidung von Streulichtern gewidmet, die besonders bei paralleler Beobachtung leicht die Resultate verfälschen konnten. Das von dem Eintrittsfenster der Resonanzkammer reflektierte Licht wurde durch entsprechende Neigung des Eintrittsfensters ausgesondert, so daß in der Beobachtungsrichtung des Resonanzlichtes keine reflektierten Strahlen störend wirkten. Durch Vorversuche überzeugte man sich, daß die von der Resonanzkammer auf die photographische Platte gelangende Strahlung bei paralleler Beobachtung praktisch nur aus Resonanzlicht bestand: Wenn nämlich das Ansatzrohr des Resonanzgefäßes mit flüssiger Luft gekühlt wird, was eine Elimination des Resonanzlichtes bedeutet, so

wird auf der photographischen Platte keine merkliche Schwärzung erhalten, während in derselben Zeit ohne Kühlung die Schwärzungsflecke schon sehr deutlich hervortreten.

Diese Expositionszeit, bei der das Streulicht noch keine Schwärzung der photographischen Platte verursachte, wurde bei den Aufnahmen beibehalten. Eine Versuchsserie bestand aus vier auf einer Platte gemachten Aufnahmen, zwei in paralleler und zwei in transversaler Richtung zur Einstrahlung. In jeder Richtung wurde bei sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen die Resonanzstrahlung einmal mit vorgeschaltetem Absorptionsgefäß bei Zimmertemperatur, das andere Mal bei Kühlung des Ansatz-

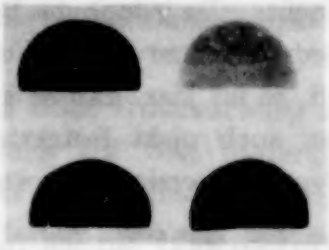


Fig. 5.

I. Beobachtung senkrecht zur Einstrahlung. II. Beobachtung parallel zur Einstrahlung. a) ohne, b) mit absorbierender Hg-Dampfschicht.

rohres des Absorptionsgefäßes in flüssiger Luft photographiert. Da bei Beobachtung unter 90° zur Einstrahlung das Resonanzlicht merklich schwächer ist als bei paralleler Beobachtung, weil im ersten Falle die Resonanz aus den tieferen Schichten des leuchtenden Dampfes zur Beobachtung gelangt, so konnten die Expositionszeiten in beiden Richtungen nicht dieselben sein. Sie wurden so gewählt, daß die Schwärzungen auf der photographischen Platte bei Kühlung der Absorptionszelle mit flüssiger Luft für beide Richtungen ungefähr gleich waren. Für jede Beobachtungsrichtung war die Expositionszeit selbstverständlich konstant und wurde nicht zu kurz gewählt, da sonst die Fehler in der Auslösung des Verschlusses, mit dem die Belichtung stattfand, und in der Kontrolle der Expositionszeit zu groß werden konnten. Die Belichtungszeiten betrugen 4 Sekunden (II-Beobachtung) und 20 Sekunden (I-Beobachtung). Eine Aufnahmeserie zeigt Fig. 5. Wie aus der Figur ersichtlich ist, ist die Schwärzung, die dem Resonanzlicht ohne absorbierendes Hg-Dampflicht bei transversaler Beobachtung entspricht, etwas stärker als diejenige bei paralleler Beobachtung. Dagegen ist mit eingeschaltetem Absorptionsgefäß bei Zimmertemperatur der Schwärzungsfleck im parallelen Fall stärker als der dem transversalen

Falle entsprechende. Da die Expositionszeiten sich um einen Faktor unterscheiden, der kleiner ist als 10, so kann man mit Sicherheit behaupten, daß die Schwärzungskurven für die benutzten Belichtungszeiten praktisch nicht voneinander verschieden sind. Daraus ist ersichtlich, daß die von der Resonanzkammer ausgehende Strahlung unter einem Winkel von 90° stärker geschwächt wird als in paralleler Richtung, was im Einklang mit den vorausgeschickten Erwägungen auf einen Unterschied in der Linienform im oben angedeuteten Sinn hinweist.

Eine auf die Idee bezügliche ähnliche Untersuchung hat Korff[1]) durchgeführt, indem er nach einer Selbstumkehr der von einer Resonanzkammer gelieferten Hg-Linie 2537 Å bei Anregung mit einer gänzlich selbstumgekehrten Linie suchte. Da jedoch die Beobachtung, die mit einem Spektrographen von 3 Å pro Millimeter erfolgte, unter einem Winkel von 90° zur Einstrahlung stattfand, so ist klar, daß er den gesuchten Effekt nicht feststellen konnte und ihn auch nicht festgestellt hätte, wenn er einen Spektrographen von größerer Dispersion angewandt hätte.

Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski bin ich für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit zu herzlichstem Dank verpflichtet.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

---

[1]) S. A Korff, Phys. Rev. **41**, 538, 1932.

Die spontane Lichtdurchlässigkeitsänderung von dünnen Silberfolien.

(II. Mitteilung.)

Von **A. Jagersberger** und **F. Schmid** in Wien.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1934.)

Im Anschluß an die I. Mitteilung wird über die Durchlässigkeitsänderungen während der Strukturänderung der Silberschichten im Vakuum berichtet. Die Größe der Durchlässigkeitsänderung wird in Abhängigkeit von der Schichtdicke angegeben. Es wird festgestellt, daß eine untere Grenzdicke nur für die Strukturänderung, nicht aber für den Gaseffekt vorhanden ist. Aus dem Verhalten der Schichten in bezug auf die Durchlässigkeitsänderung werden Aussagen über die Struktur dünner Silberschichten gemacht.

§ 1. Einleitung. Bei einer Untersuchung an dünnen Silberfolien, die durch Kathodenzerstäubung auf Glas niedergeschlagen wurden, stellten wir spontane Änderungen der Lichtdurchlässigkeit (LD.) im sichtbaren Gebiete des Spektrums fest[1]). Aus der Art der LD.-Änderung schlossen wir auf drei Effekte: 1. die Strukturänderung der Schichten, 2. die Gaseinsaugung und 3. auf chemische Veränderungen. Es gelang uns, das Verhalten der Silberschichten, deren Durchlässigkeitsänderungen an Luft gemessen wurden (im folgenden als „Luftschichten" bezeichnet), mit diesen drei Effekten zu erklären. Auch das Verhalten einer Folie, die längere Zeit im Vakuum aufbewahrt und nachher an Luft weitergemessen wurde („Vakuumschicht"), bestätigte die Existenz der drei Effekte. Weiter stellten wir fest, daß diese Veränderungen von der Schichtdicke abhängig sind, und daß zwei Grenzdicken vorhanden sind, innerhalb welcher die LD.-Änderungen besonders stark ausgeprägt sind. In dieser Mitteilung wird außer von Luftschichten auch von Messungen an Schichten während der Alterung im Vakuum berichtet.

§ 2. Erzeugung der Schichten und Meßmethoden. Bei der ersten Messung der LD.-Änderung während der Alterung im Vakuum konnten wir den Verlauf der LD.-Änderungen nicht feststellen, sondern nur die totale LD.-Änderung (Differenz der Durchlässigkeiten vor und nach der Strukturänderung im Vakuum) angeben. Es wurde bei diesem Versuch die LD. der Silberschicht nach der Herstellung an Luft gemessen, worauf diese in einem Glasgefäß unter Vakuum aufbewahrt und nach 70 Tagen wieder an Luft weitergemessen wurde. Um den genauen Verlauf der LD.-Änderung

[1]) A. Jagersberger u. F. Schmid, ZS. f. Phys. **88**, 265, 1934.

bei Vakuumschichten kennenzulernen, schlossen wir jetzt diese in ein zu diesem Zwecke konstruiertes Vakuumgefäß ein. Das Vakuumgefäß besteht aus einem Messingquader von den Dimensionen $1 \times 4 \times 7$ cm³. Der Quader ist senkrecht zu seinen Breitflächen durchbohrt. Die Bohrung von 2 cm Durchmesser wird beiderseits durch Planglasplatten abgeschlossen, die mit dem Messing vakuumdicht verkittet sind. Auf eine der beiden Glasplatten wurde die zu untersuchende Silberschicht aufgestäubt. Die Planglasplatten wurden parallel zueinander und senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl montiert. Über einen entsprechenden Pumpansatz wird das Vakuumgefäß an eine Quecksilber-Diffusionspumpe angeschlossen.

Die Silberschichten wurden durch Kathodenzerstäubung in Argon hergestellt[1]). Die Bestäubung erfolgte mit sehr geringer Energie, um eine Erwärmung der Silberfolie während der Herstellung zu vermeiden. Die Zerstäubungsdaten waren folgende: Spannung 700 Volt, Stromstärke 4 mA, Abstand der Glasplatte von der Kathode 2,3 cm, die Dunkelraumgrenze war etwa $^1/_2$ cm über der Glasplatte. Bei diesen Verhältnissen mußte 300 Sekunden zerstäubt werden, um eine Silberschicht von 5 mμ Dicke zu erhalten. Die Dicke der Silberschichten wurde aus der LD. für $\lambda = 436$ mμ ermittelt unter Benutzung des Zusammenhangs zwischen LD. und Schichtdicke, wie ihn der eine von uns[2]) bestimmt hat. Dieser Zusammenhang gilt für Silberschichten, die auf Glas mit einem Brechungsquotienten $n = 1{,}53$ (für $\lambda = 436$ mμ) niedergeschlagen sind, was bei unseren Versuchen genau erfüllt war. Die Lichtschwächung durch die zweite Planglasplatte des Vakuumgefäßes wurde gemessen und bei der Ermittelung der Schichtdicke in Rechnung gezogen.

Die LD. wurde mit einem Mikrophotometer gemessen, das im wesentlichen aus einem Monochromator, einem Mikroskop, auf dessen Objekttisch das Vakuumgefäß mit der Metallschicht befestigt war, und einer Kaliumzelle in einer Entladeschaltung[1]) bestand. Das Vakuumgefäß wurde derart auf dem Mikroskoptisch auswechselbar mit Schrauben befestigt, daß immer genau dasselbe Flächenstück von 6 mm² zur Untersuchung gelangte. Als annähernd punktförmige Lichtquelle diente eine niedervoltige 40 Watt-Lampe, die von einem 8 Volt-Akkumulator gespeist wurde. Der Spannungsabfall während einer Messungsreihe blieb stets unter 0,005 Volt und wurde ständig kontrolliert. Mit Hilfe dieser Anordnung konnten die Durchlässigkeiten mit einer Genauigkeit von $1{,}5\,^0/_{00}$ bestimmt werden.

---

[1]) Beschreibung der Zerstäubungsapparatur bei A. Jagersberger, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **140** [2a], 753, 1931. — [2]) A. Jagersberger, a. a. O.

Nach der Herstellung der Silberschicht wurde durch eine LD.-Messung geprüft, ob die gewünschte Schichtdicke erreicht war. Wenn dies der Fall war, wurde die Schicht sofort in das Vakuumgefäß mit Wachs-Kolophoniumkitt eingesetzt und die Diffusionspumpe in Tätigkeit gesetzt. Um zu verhindern, daß Quecksilber- oder Fettdämpfe in das Vakuumgefäß gelangen, war zwischen Gefäß und Pumpe ein U-Rohr geschaltet, das mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Das kleine Vakuumgefäß war nach kurzem Pumpen soweit evakuiert, daß keine Entladungserscheinung mehr zu beobachten war. Nach weiterem etwa $^1/_2$ Stunde dauernden Pumpen wurde das Vakuumgefäß von der Diffusionspumpe abgeschmolzen, wobei sich das Vakuum infolge der beim Abschmelzen von der Glasoberfläche frei werdenden Gase etwas verschlechterte, so daß eine Entladungserscheinung eintrat. Aus der Konstanz der Entladungserscheinung schlossen wir auf das Gleichbleiben des Vakuums während der folgenden Messungen. Vom Ende der Bestäubung bis zum Beginn der ersten LD.-Messung an der Vakuumschicht verstrich etwa eine Stunde. Während etwa 20 Minuten war die Silberschicht an Luft.

§ 3. Ergebnisse. Auf beschriebene Weise erzeugten und maßen wir vier Schichten im Vakuum, welche folgende Dicken besaßen: Ag 7, 3,3 mμ; Ag 19, 4,7 mμ; Ag 12, 4,8 mμ; Ag 13, 6,5 mμ. Die Meßergebnisse von der Vakuumschicht Ag 5, die eine Dicke von 4,95 mμ besitzt, haben wir bereits in unserer ersten Mitteilung besprochen.

In Fig. 1 ist die Abhängigkeit der LD. der Schicht Ag 13 von der Zeit während der Strukturänderung im Vakuum dargestellt. Bei diesen

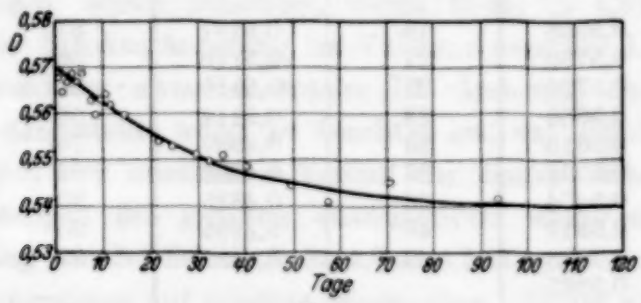


Fig. 1.

Messungen im Vakuum sind chemische Einflüsse und die Gaseinsaugung ausgeschaltet. Die LD.-Werte sind in Tabelle 1 eingetragen.

Die LD. ändert sich am Anfang während der ersten 30 Tage nach Herstellung der Schicht stark und nähert sich dann allmählich einem Grenzwert. Die Streuung der gemessenen Punkte ist am Anfang der Kurve relativ groß und liegt außerhalb der geschätzten Fehlergrenze. Es ist

wahrscheinlich, daß diese Art der LD.-Änderung im Vorgang der Strukturänderung begründet ist. Nach etwa 70 Tagen wird die LD. konstant. Diese Erscheinung haben wir auch an der Schicht Ag 12 feststellen können, deren LD.-Änderung aus Tabelle 2 zu entnehmen ist. Die Schicht Ag 12, die eine Dicke von 4,8 mμ besitzt, zeigt die stärkste LD.-Änderung, die wir überhaupt an einer Silberschicht beobachten konnten. Die Dicke der Schicht Ag 5, von der wir nur die totale LD.-Änderung kennen, beträgt 4,95 mμ. Die Dicke liegt also zwischen jener der Ag 12 und Ag 13. Die totale LD.-Änderung der Schicht Ag 12 beträgt — 29,3%, von Ag 5 — 10,1% und von Ag 13 — 5%. Man sieht daraus, daß auch die totale LD.-Änderung von Ag 5 zwischen jenen der beiden anderen liegt. Aus dem Verhalten

Tabelle 1.

Zeit (Tage)	LD.	Zeit (Tage)	LD.	Zeit (Tage)	LD.
1	0,5677	10	0,5631	36	0,5512
2	0,5647	11	0,5642	41	0,5489
3	0,5668	12	0,5619	50	0,5446
4	0,5686	15	0,5598	58	0,5410
5	0,5667	22	0,5540	71	0,5453
6	0,5688	25	0,5529	94	0,5415
8	0,5629	29	0,5513	109	0,5394
9	0,5597	33	0,5499		

Tabelle 2.

Zeit (Tage)	LD.	Zeit (Tage)	LD.	Zeit (Tage)	LD.
1	0,5936	19	0,5187	51	0,4417
2	0,5780	21	0,5178	56	0,4316
3	0,5726	25	0,5116	64	0,4265
4	0,5665	28	0,5114	68	0,4195
5	0,5615	33	0,4999	74	0,4225
6	0,5534	36	0,4892	84	0,4254
7	0,5474	39	0,4825	90	0,4229
9	0,5319	46	0,4595	95	0,4327
13	0,5285	49	0,4481	97	0,4203
16	0,5265				

Tabelle 3.

Zeit (Tage)	LD.	Zeit (Tage)	LD.	Zeit (Tage)	LD.
1	0,5955	13	0,6035	36	0,6096
2	0,5937	17	0,6113	44	0,6096
3	0,5986	20	0,6063	57	0,6161
6	0,5968	24	0,6039	75	0,6161
9	0,6023	30	0,6060	93	0,6194

dieser drei Schichten schließt man, daß die totale LD.-Abnahme, *die auf die Strukturänderung zurückzuführen ist*, mit abnehmender Schichtdicke zunimmt.

Fig. 2 zeigt die LD.-Änderung der Vakuumschicht Ag 19, die eine Dicke von 4,7 mμ besitzt. Zum Unterschied von den früher besprochenen

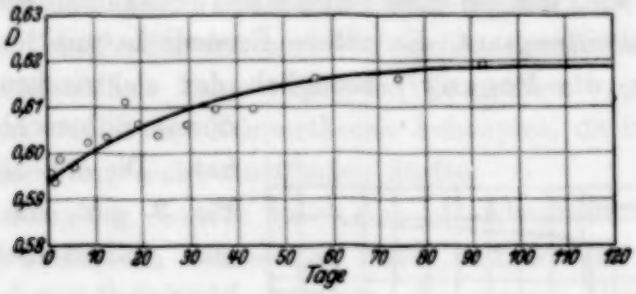


Fig. 2.

durchwegs dickeren Schichten ist hier die durch die Strukturänderung hervorgerufene LD.-Änderung positiv, d. h. die Silberschicht wird mit der Zeit durchlässiger. In Tabelle 3 sind die gemessenen LD.-Werte eingetragen.

Der Absolutwert der totalen LD.-Änderung ist gegenüber jenem Wert, welcher bei der nur um 0,1 mμ dickeren Schicht Ag 12 festgestellt wurde, sehr klein. Auch bei dieser Schicht streuen die Meßpunkte oft um Beträge, die bedeutend über der Meßgenauigkeit liegen. Die Schicht Ag 7, deren Dicke noch geringer ist als jene von Ag 19, zeigt ebenfalls eine positive LD.-Änderung. Schichten, deren Dicke $< 4{,}7$ mμ ist, zeigen positive LD.-Änderungen, solche Schichten, deren Dicke $> 4{,}8$ mμ ist, zeigen während ihrer Strukturänderung im Vakuum negative LD.-Änderungen. Der Zusammenhang zwischen totaler LD.-Änderung und Schichtdicke ist in Fig. 3 dargestellt, wobei zu beachten ist, daß zufolge der wenigen Meßpunkte nur der qualitative Verlauf der Kurve feststeht und erst weitere Messungen die genauen quantitativen Werte ergeben werden. Beim Übergang von der Schichtdicke 4,8 zu 4,7 mμ geht die totale LD.-Änderung von negativen auf positive Werte über. Es ist also zwischen 4,7 und 4,8 mμ eine ausgesprochene Grenze vorhanden, ober- und unterhalb welcher Silber mit verschiedenem Verhalten in bezug auf die durch die Strukturänderung hervorgebrachte LD.-Änderung existiert. Dies ist die untere Grenzdicke, von deren Existenz wir schon in unserer ersten Mitteilung gesprochen haben. Sie ist aber nicht in dem Sinne vorhanden, daß bei Schichten, deren Dicke kleiner als die untere Grenzdicke ist, keine durch die Strukturänderung hervorgerufenen LD.-Änderungen nachweis-

bar wären, sondern sie trennt Schichten von positiven und negativen LD.-Änderungen. Die obere Grenzdicke ist noch nicht genau festgestellt, liegt aber sicher über 12 mμ und ist nicht durch die Struktur der Silberschichten gegeben wie die untere Grenzdicke, sondern hängt von der Meßgenauigkeit des Photometers ab, da bei dickeren Schichten die LD.-Änderung kleiner wird und bei einer bestimmten Dicke nicht mehr meßbar ist.

Es ist nun interessant, die untere Grenzdicke mit jener Grenzdicke zu vergleichen, die Pogany[1]) bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit dünner Silberschichten gefunden hat. Die strichlierte Kurve in Fig. 3 gibt die Leitfähigkeit von Silberschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke nach Messungen von Pogany an. Die Grenzdicke liegt nach Pogany bei 4,9 mμ. Die untere Grenzdicke, die wir optisch festgestellt haben, liegt zwischen 4,7 und 4,8 mμ, was als sehr gute Übereinstimmung mit der elektrisch gemessenen Grenzdicke zu betrachten ist, da die genaue Dickenbestimmung bei diesen dünnen Metallschichten schwierig ist. Auch der Verlauf der Leitfähigkeitskurve ist ähnlich dem Verlauf der totalen LD.-Änderung mit der Schichtdicke, und es scheint so, als ob dort, wo die Leitfähigkeit unabhängig von der Schichtdicke wird, die totalen LD.-Änderungen Null oder unmeßbar klein sind. Da Pogany nur Widerstände bis zu 2000 Ohm gemessen hat und Perucca[2]) gezeigt hat, daß auch dort noch ein endlicher Widerstand vorhanden sein kann, wo unempfindliche Methoden einen unendlich großen Widerstand angeben, ist es möglich, daß die Übereinstimmung der elektrisch gemessenen Grenzdicke mit der optisch bestimmten, bei Anwendung empfindlicherer Widerstandsmessungsmethoden noch besser wird.

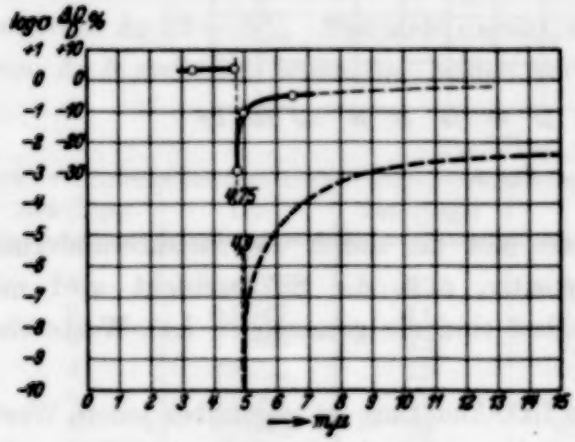


Fig. 3.

Besonders interessant bezüglich der Struktur sehr dünner Silberschichten sind die positiven LD.-Änderungen, die bei Schichten eintreten, deren Dicke kleiner als die untere Grenzdicke ist. Diese sprechen dafür, daß selbst bei den dünnsten Schichten, die keine oder nur eine kaum

[1]) B. Pogany, Ann. d. Phys. (4) **49**, 531, 1916. — [2]) E. Perucca, Ann. d. Phys. (5) **4**, 252, 1930.

nachweisbare Leitfähigkeit besitzen, Strukturänderungen stattfinden. Solche Strukturänderungen können nur im Aufbau größerer Körner aus kleineren Kristalliten bestehen und wären unmöglich, wenn die einzelnen Körner ohne Zusammenhang auf der Glasoberfläche haften würden. Man muß daher annehmen, daß die Silberschichten auch unter der von Pogany festgestellten Grenzdicke von 4,9 mμ zusammenhängende Metallflächen darstellen. Die Ursache für den unendlich großen spezifischen Widerstand sehr dünner Silberfolien kann nicht die Zusammenhangslosigkeit der Kristalliten sein, wie es die Körnertheorie behauptet, da in diesem Falle eine Strukturänderung nicht stattfinden dürfte.

Die Gaseinsaugung, die sich durch eine LD.-Abnahme der im Vakuum gealterten Silberschichten bemerkbar macht, ist sowohl bei Schichten, die über, als auch bei solchen, die unter der unteren Grenzdicke liegen, nachweisbar.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

Die spontane Lichtdurchlässigkeitsänderung von dünnen Metallfolien.

Zusammenhang mit der spontanen Widerstandsänderung und der Struktur der dünnen Metallschichten.

(III. Mitteilung.)

Von **A. Jagersberger** in Wien.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1934.)

Die für die Metalle geltenden Dispersionsgleichungen werden auf das Verhalten dünner Metallschichten angewandt. Aus der bekannten spontanen Widerstandsänderung der Metallschichten wird quantitativ die beobachtete Durchlässigkeitsänderung berechnet. Die positiven Durchlässigkeitsänderungen bei Schichten, deren Dicke kleiner als die untere Grenzdicke ist, folgen *dann* theoretisch aus den Dispersionsgleichungen, wenn die Annahme gemacht wird, daß bei einer gewissen Schichtdicke die Zahl der freien Leitungselektronen gegen Null konvergiert, während die Hypothese der abnehmenden freien Weglänge keine positiven Durchlässigkeitsänderungen ergibt. Aus dem optisch gemessenen Gaseffekt wird größenordnungsmäßig die Menge des von der Metallschicht eingesaugten Gases berechnet.

§ 1. Einleitung. F. Schmid und ich[1]) konnten zeigen, daß es analog zu den durch Widerstandsmessungen an kathodenzerstäubten dünnen Silberschichten gefundenen Alterungserscheinungen auch optisch mittels Lichtdurchlässigkeitsmessungen nachweisbare Alterungserscheinungen gibt. Diese bestehen darin, daß die Durchlässigkeit von kathodenzerstäubten Metallschichten vom Zeitpunkte ihrer Herstellung an geringer wird und schließlich konstant bleibt. Wird die Messung der Durchlässigkeit im Vakuum ausgeführt, so erhält man qualitativ dieselbe Erscheinung. Wenn aber nach beendeter Strukturänderung Gas unter normalem Luftdruck eingelassen wird, sinkt die Durchlässigkeit weiter und wird nach einer gewissen Zeit wieder konstant, wir nannten dies Gaseinsaugung.

Die Veränderung der Lichtdurchlässigkeit folgt aus einer zeitlichen Änderung der optischen Konstanten, dem Brechungsquotienten n und dem Extinktionskoeffizienten $n\varkappa$ des Metalles. Es soll nun versucht werden, diese Änderungen aus der Widerstandsabnahme der Schichten unter Zuhilfenahme der Grundformeln der Dispersionstheorie zu berechnen, welche schon einmal Pogany[2]) erfolgreich auf dünne Metallfolien angewandt hatte, um

---

[1]) A. Jagersberger u. F. Schmid, ZS. f. Phys. **88**, 265, 1934. — [2]) B. Pogany, Physik. ZS. **17**, 251, 1916; Ann. d. Phys. (4) **49**, 531, 1916.

den Verlauf der Funktionen $2n^2\varkappa$ und $n^2(1-\varkappa^2)$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke zu erklären.

§ 2. Anwendung der Dispersionsgleichungen. Die Dispersionsgleichungen lauten im allgemeinsten Fall für Metalle:

$$\left.\begin{aligned} n^2(1-\varkappa^2) &= 1 - \frac{C\lambda'^2\lambda^2}{\lambda^2+\lambda'^2} + \sum \frac{C_i\left(\frac{1}{\lambda_i^2}-\frac{1}{\lambda^2}\right)}{\left(\frac{1}{\lambda_i^2}-\frac{1}{\lambda^2}\right)^2+\frac{1}{\lambda^2\lambda_i'^2}}, \\ 2n^2\varkappa &= \frac{C\lambda'\lambda^3}{\lambda^2+\lambda'^2} + \sum \frac{C_i\frac{1}{\lambda\lambda_i'}}{\left(\frac{1}{\lambda_i^2}-\frac{1}{\lambda^2}\right)^2+\frac{1}{\lambda^2\lambda_i'^2}}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Die Glieder unter dem Summenzeichen auf der rechten Seite der Gleichungen geben den Einfluß der gebundenen Elektronen auf die Dispersion und Absorption des Lichtes von der Wellenlänge λ an. C und λ' sind Konstante, deren Bedeutung aus (2) hervorgeht:

$$C = \frac{Ne^2}{\pi mc}, \qquad \lambda' = \frac{2\pi c m}{h}. \quad (2)$$

In dem Ausdruck für λ' ist h die Reibungskonstante, die in der Differentialgleichung auftritt, welcher die freien Metallelektronen gehorchen:

$$m\ddot{x} + h\dot{x} - e\mathfrak{E}_x = 0,$$

wobei m die Masse, e die Ladung und N die Anzahl der freien Elektronen pro cm³ ist.

Wir wollen das optische Verhalten während der Alterung des Metalles, mit *einer* bestimmten Lichtsorte von der Wellenlänge λ untersuchen und setzen deshalb die Summenausdrücke konstant. Dies ist nicht ohne weiteres erlaubt, da sich die Konstanten C_i während der Alterung ändern könnten. Wir nehmen aber an, daß der Einfluß der Änderung der beiden Summen (also der gebundenen Elektronen) gegenüber den anderen Gliedern verschwindend klein ist und betrachten als variable Größen nur C und λ'. Es könnte sich nämlich C_i während der Alterung nur vergrößern, da nicht anzunehmen ist, daß gebundene Elektronen bei normaler Temperatur von selbst zu freien Elektronen werden. Da während der Alterung eine sehr bedeutende Leitfähigkeitszunahme eintritt, ist zu schließen, daß die Größen C_i keinen großen Einfluß auf die Alterung der Schichten ausüben. Man kann auch sofort über das Vorzeichen der Summenausdrücke eine Aussage machen. Beobachten wir mit sichtbarem Licht, so ist, da die Eigenfrequenzen

c/λ_i der Metalle zumeist im Ultravioletten liegen, $\lambda_i < \lambda$, und die Summen werden positiv.

Die Änderung der optischen Konstanten erfolgt also durch h und N allein. Wir müssen noch die Bedeutung von h für die elektrische Leitfähigkeit σ hervorheben. Man kann zeigen, daß die Beziehung gilt:

$$\sigma = \frac{N e^2}{h}. \tag{3}$$

Setzt man für σ die aus der klassischen Elektronentheorie stammende Formel ein:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{2 m \bar{v}}{N e^2 l}, \tag{4}$$

so erhält man:

$$h = \frac{2 m \bar{v}}{l} = \frac{h_0}{l}. \tag{5}$$

Die freie Weglänge der Leitungselektronen ist also verkehrt proportional zu h. h_0 stellt bei konstanter Temperatur einen konstanten Faktor dar.

Von der Widerstandsalterung wissen wir, daß die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Zeit durch eine monoton abnehmende Funktion ausgedrückt wird, die konvex gegen die Abszissenachse verläuft, wenn als Ordinate der Widerstand aufgetragen wird. Wir wollen diese Funktion mit $F(t)$ bezeichnen, dann ist:

$$w = w_0 \cdot F(t). \tag{6}$$

w_0 soll den Wert von w zur Zeit $t = 0$ angeben. Für $t = \infty$ (gealterte Schicht) ist w_0 auf $w_0 \cdot p$ gesunken. Daraus ergibt sich für $F(t)$:

$$F(0) = 1 \qquad F(\infty) = p < 1. \tag{7}$$

Es ist aus (4):

$$w = r \cdot \frac{1}{N l}. \tag{8}$$

Die Widerstandsänderung könnte nach (3) durch eine N- und l-Variation erreicht werden. Wir wollen voraussetzen, daß die Alterung durch einen Kristallisationsvorgang hervorgerufen wird, der nur eine l-Änderung verursacht. Dies bedingt, daß die Alterungserscheinungen im Vakuum beobachtet werden, da man nur in diesem Falle sicher weiß, daß keine neuen freien Elektronen durch die bei der Gaseinsaugung in die Metallschicht aufgenommenen und ionisierten Atome entstehen. Für die Widerstandsalterung ist daher r/N eine konstante Größe. Wenn wir dies berücksichtigen, erhalten wir für λ':

$$\lambda' = \frac{a}{F(t)}, \qquad a = \frac{2 \pi c m}{N e^2 w_0} \text{ (unabhängig von } N). \tag{9}$$

Für $t = \infty$ und $d \to \infty$ muß λ' jenen Wert besitzen, der aus den bekannten Untersuchungen von W. Meier[1]) folgt und den wir mit λ'_∞ bezeichnen werden. Nach einfacher Umformung und Benutzung der vorhergehenden Überlegungen lauten die Dispersionsgleichungen (1) für dieses Problem:

$$\left.\begin{aligned} n^2(1-\varkappa^2) &= A - C\lambda^2 \frac{1}{\left(\frac{F(t)}{p}\,\frac{\lambda}{\lambda'_\infty}\right)^2 + 1}, \\ 2n^2\varkappa &= B + C\lambda^2 \frac{\frac{F(t)}{p}\,\frac{\lambda}{\lambda'_\infty}}{\left(\frac{F(t)}{p}\,\frac{\lambda}{\lambda'_\infty}\right)^2 + 1}. \end{aligned}\right\} \tag{1a}$$

Von A und B kann man vorläufig nur aussagen, daß beide positiv sind, und daß $A \geqq 1$ sein muß, wenn die Eigenschwingungen des Metalles im Ultravioletten liegen. Für die Alterung bei einer bestimmten Schichtdicke sind alle Größen in (1a) außer der Funktion $F(t)$ als Konstante anzusehen. Bei Betrachtung verschiedener Schichtdicken werden außer $F(t)/p$ auch C und λ'_∞ Funktionen der Schichtdicke. Nach Hamburger[2]) und anderen ist C unabhängig von der Schichtdicke des Metalles, da sich nur die freie Weglänge der Elektronen und nicht ihre Anzahl pro cm³ mit der Dicke ändern soll. Andere Autoren[3]) behaupten, daß N mit abnehmender Schichtdicke kleiner und für Dicken von einigen Atomdurchmessern Null wird. Letztere Hypothese verlangt also auch eine Variation von C mit der Dicke.

§ 3. Allgemeine Diskussion der Dispersionsgleichungen für den Fall: C unabhängig von der Schichtdicke d. Es soll zuerst der allgemeine Verlauf der Funktionen $n^2(1-\varkappa^2)$ und $2n^2\varkappa$ untersucht werden. Hierbei kommt es nur auf die letzten Glieder der rechten Seiten von (1a) an, die wir mit der Abkürzung $F(t)/p \cdot \lambda/\lambda'_\infty = x$, so schreiben können:

Für $n^2(1-\varkappa^2)$: $\qquad \alpha = \dfrac{1}{x^2+1}$.

Für $2n^2\varkappa$: $\qquad \beta = \dfrac{x}{x^2+1}$.

α hat keinen Extremwert zwischen $x = 0$ und $x = +\infty$ und ist hier eine monoton abnehmende Funktion von x. Da $\partial x/\partial t$ negativ ist, ist α eine

---

[1]) W. Meier, Ann. d. Phys. (4) **31**, 1017, 1910. Für kathodenzerstäubte Schichten kann λ'_∞ auch kleiner sein wegen der porösen Struktur der so erzeugten Schichten. — [2]) L. Hamburger, Ann. d. Phys. (5) **10**, 790, 1931; B. Pogany, a. a. O.; W. Planck, Phys. ZS. **15**, 563, 1914. — [3]) E. Perucca, Ann. d. Phys. (5) **4**, 252, 1930; A. Jagersberger, ZS. f. Phys. **87**, 513, 1934.

monoton zunehmende Funktion von t, und daraus folgt: $n^2(1-\varkappa^2)$ *ist eine monoton abnehmende Funktion der Zeit.*

β hat ein Maximum für $x = 1$. Es ist dort $F(t) = \frac{p}{\lambda/\lambda'_\infty}$, und da nach (7) die Beziehung gilt: $1 > F(t) > p$, erhalten wir als *Bedingung für das Eintreten eines Maximums von* $2n^2\varkappa$:

$$p < \frac{\lambda}{\lambda'_\infty} < 1. \tag{10}$$

Durch ganz einfache Überlegungen kann man noch zeigen, daß der Endwert von $2n^2\varkappa$: $(2n^2\varkappa)_\infty$ dem Anfangswert gleich sein kann, oder daß er über oder unter dem Anfangswert $(2n^2\varkappa)_0$ liegen kann. Die Kriterien hierfür sind:

$$\left.\begin{aligned} (2n^2\varkappa)_0 > (2n^2\varkappa)_\infty \quad &\text{wenn} \quad p < \frac{\lambda}{\lambda'_\infty} < \sqrt{p}, \\ (2n^2\varkappa)_0 = (2n^2\varkappa)_\infty \quad &\text{wenn} \quad \frac{\lambda}{\lambda'_\infty} = \sqrt{p}, \\ (2n_2\varkappa)_0 < (2n^2\varkappa)_\infty \quad &\text{wenn} \quad \sqrt{p} < \frac{\lambda}{\lambda'_\infty} < 1. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Wenn $2n^2\varkappa$ kein Maximum besitzt, kann es eine monoton abnehmende oder monton zunehmende Funktion der Zeit sein. Dafür gelten die Bedingungen:

$$\left.\begin{aligned} &2n^2\varkappa \text{ monoton zunehmende Funktion der Zeit wenn: } 1 < \frac{\lambda}{\lambda'_\infty} < \infty, \\ &2n^2\varkappa \text{ monoton abnehmende Funktion der Zeit wenn: } 0 < \frac{\lambda}{\lambda'_\infty} < p. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Den Wert von p kann man aus Widerstandsmessungen bestimmen. λ'_∞ ist nur für massives Metall aus Messungen bekannt. Über die Änderung von λ' mit der Schichtdicke d gibt es verschiedene Auffassungen. Nach W. Planck (a. a. O.) wird folgender Zusammenhang befolgt:

$$\lambda' = \frac{\lambda'_\infty}{1 + \frac{\alpha}{d}}. \tag{13a}$$

Um den Verlauf der Funktionen $n^2(1-\varkappa^2)$ und $2n^2\varkappa$ in Einklang mit den Messungsergebnissen zu bringen, mußte Pogany (a. a. O.) die Formel anwenden:

$$\lambda' = \alpha e^{\beta d}. \tag{13b}$$

Dieser Ausdruck gilt natürlich nur in einem gewissen Dickenbereich, da sonst für sehr große Schichtdicken verschwindend kleines λ' folgen würde. Einen weiteren Ausdruck für λ' kann man sich aus (5) und der Formel kon-

struieren, die Hamburger (a. a. O.) für die Veränderung der freien Weglänge der Leitungselektronen mit der Dicke der Metallschicht angegeben hat. Es wird dann:

$$\lambda' = \alpha \cdot d\left(\frac{3}{4} + \frac{1}{2}\log\frac{l_0}{d}\right) \quad \text{für} \quad d \leqq l_0. \tag{13c}$$

l_0 ist die freie Weglänge der Elektronen für das betreffende massive Metall.

§ 4. Die Widerstandsalterung. Zur Berechnung der zeitlichen Veränderung der optischen Konstanten n und $n\varkappa$ aus (1a)[1]) muß die Kenntnis von $F(t)$ vorausgesetzt werden. $F(t)$ kann man hinreichend genau durch den Ausdruck darstellen:

$$F(t) = \frac{1+\alpha t}{1+\beta t}, \qquad p = \frac{\alpha}{\beta} < 1. \tag{14}$$

Für verschiedene Schichtdicken sind verschiedene α und β einzusetzen. Für die folgenden Betrachtungen ist die totale Änderung von $F(t)$ wichtiger als der spezielle Verlauf dieser Funktion und man könnte daher auch andere zeitlich monoton abnehmende Ausdrücke statt (14) benutzen, die aber keine qualitativ verschiedenen Ergebnisse liefern würden.

§ 5. Die Lichtdurchlässigkeitsänderung. Aus der zeitlichen Änderung von n und $n\varkappa$ soll die Lichtdurchlässigkeitsänderung berechnet werden, da sie zur experimentellen Feststellung der optischen Alterung verwendet wurde. Wir wollen hier, da es sich mehr um eine größenordnungsmäßige Berechnung handelt, eine vereinfachte Formel anwenden:

$$D = \frac{J}{J_0} = \delta_1 \delta_2 \delta_3 e^{\frac{-4\pi n\varkappa d}{\lambda}} \cdot e^{\frac{-4\pi n_0 \varkappa_0 d_0}{\lambda}}. \tag{15}$$

Die Größen $n\varkappa$ und d beziehen sich auf das Metall, $n_0\varkappa_0$ und d_0 auf die Glasplatte, auf der sich die Metallschicht befinden soll. J und J_0 sind die Intensitäten bzw. des durchgehenden und einfallenden Lichtes. $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ sind die Schwächungskoeffizienten der Grenzflächen Luft—Metall, Metall—Glas und Glas—Luft. Die zeitliche Änderung von D berechnet man daraus:

$$\frac{\partial D}{\partial t} = D_0\left(\frac{1}{\delta_1}\frac{\partial \delta_1}{\partial t} + \frac{1}{\delta_2}\cdot\frac{\partial \delta_2}{\partial t} - \frac{4\pi d}{\lambda}\cdot\frac{\partial n\varkappa}{\partial t}\right).$$

Hierin bedeutet D_0 den Wert von D zur Zeit $t = 0$. Die gesamte Durchlässigkeitsänderung ist:

$$\Delta D = D_0\left(\frac{\Delta \delta_1}{\delta_1} + \frac{\Delta \delta_2}{\delta_2} - \frac{4\pi d}{\lambda}\Delta n\varkappa\right).$$

---

[1]) n und $n\varkappa$ kann aus (1a) folgendermaßen berechnet werden. Wir führen die Abkürzungen ein: $\alpha = n^2(1-\varkappa^2)$ $\beta = 2n^2\varkappa$, dann ist:

$$n^2 = \tfrac{1}{2}\left(+\sqrt{\alpha^2+\beta^2}+\alpha\right), \qquad n^2\varkappa^2 = \tfrac{1}{2}\left(+\sqrt{\alpha^2+\beta^2}-\alpha\right).$$

In diesem Ausdruck wollen wir noch die Glieder $\Delta\delta_1/\delta_1$ und $\Delta\delta_2/\delta_2$ gegenüber dem dritten Glied vernachlässigen und zur Berechnung der prozentuellen Durchlässigkeitsänderung die Formel verwenden:

$$\frac{\Delta D}{D}\% = -\frac{400\,\pi\,d}{\lambda}\,\Delta\,n\varkappa\,\%. \tag{16}$$

§ 6. Anwendung auf Silber. Es soll der in § 3 behandelte Fall besprochen werden, daß die Zahl der freien Elektronen unabhängig von der Schichtdicke ist und ungefähr gleich ist dem für massives Metall geltenden Wert. C und λ'_∞ wurden für massives Metall von W. Meier (a. a. O.) aus optischen Messungen berechnet und betragen für Silber:

$$\lambda'_\infty = 9840\ \mathrm{m}\mu \qquad C = 4{,}57 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{m}\mu^{-2}. \tag{17}$$

Für die folgenden Rechnungen soll weiters festgesetzt werden, daß die Durchlässigkeitsmessungen bei einer Wellenlänge $\lambda = 436\ \mathrm{m}\mu$ durchgeführt werden. Der Wert von λ/λ'_∞ wäre daraus: $\lambda/\lambda'_\infty = 0{,}0443$. Für kathodisch zerstäubte Schichten ist λ'_∞ kleiner als das in (17) angegebene, da auch die Leitfähigkeit von solchen, auch nicht sehr dünnen Schichten (Schichten in jenem Dickenbereich, wo die elektrische Leitfähigkeit nicht mehr von der Dicke abhängt, das ist bei Silber oberhalb 150 mμ Dicke) kleiner ist als jene des massiven Metalls. Deshalb setzen wir in unsere Formeln einen etwas größeren Wert für λ/λ'_∞ ein: $\lambda/\lambda'_\infty = 0{,}045$. Wir brauchen noch die Abhängigkeit dieses Wertes von der Schichtdicke. (13a) und (13c) besitzen nur eine freie wählbare Konstante, die wir so annehmen, daß für $d = 60\ \mathrm{m}\mu$ die richtigen optischen Konstanten[1]) beim Einsetzen des λ/λ'-Wertes in die Dispersionsgleichungen folgen. Diese Abhängigkeit lautet dann bei Benutzung von (13a):

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = 0{,}045\left(1 + \frac{103{,}98}{d}\right). \tag{18}$$

Bei Anwendung von (13c) erhält man:

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{6{,}353}{d\left(0{,}75 + 0{,}5 \log \frac{100}{d}\right)}. \tag{19}$$

Es ist für l_0 in der letzten Formel der von Hamburger für Silber geschätzte Wert: $l_0 = 100\ \mathrm{m}\mu$ eingesetzt. (19) gilt daher nur für Schichten, deren Dicke geringer als 100 mμ ist. (13b) hat zwei frei wählbare Konstanten, die so bestimmt wurden, daß zwischen 5 und 60 mμ die von Fritze an-

[1]) Wir wählen jene Konstanten, die von H. Fritze (Ann. d. Phys. (4) **47**, 779, 1915) angegeben wurden.

gegebenen optischen Konstanten bei Anwendung der Dispersionsgleichungen annähernd wiedergegeben werden. (13b) lautet dann:

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = 0{,}84 \cdot e^{-0{,}032\,d}. \qquad (20)$$

Die daraus berechneten λ/λ'-Werte findet man in Tabelle 1. In Fig. 1 ist der Verlauf der drei Funktionen dargestellt. Ein größerer Unterschied zwischen (18) und (19) ist erst bei sehr kleinen Schichtdicken bemerkbar, oberhalb 8 mμ liefern sie praktisch die gleichen Werte. (20) weicht erheblich von den beiden anderen Kurven ab. Es ist hier hervorzuheben, daß der Funktion (19) größere Bedeutung zu kommt als den beiden anderen Funktionen, da sie aus Widerstandsmessungen an dünnen Schichten gewonnen wurde und dort den Zusammenhang zwischen spezifischem Widerstand und Schichtdicke ausdrückt, während (20) nur konstruiert ist, um das besondere optische Verhalten von dünnen Metallschichten theoretisch erfassen zu können[1]).

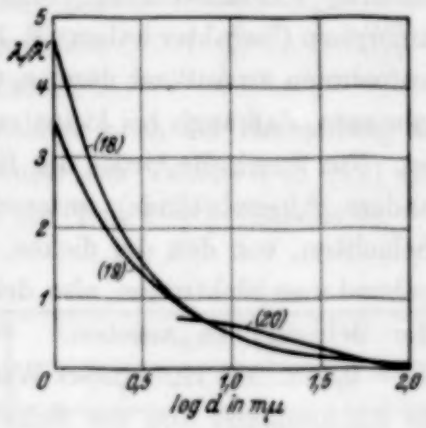


Fig. 1.

Tabelle 1.

d (mμ)	λ/λ'			d (mμ)	λ/λ'		
	Nach (18)	Nach (19)	Nach (20)		Nach (18)	Nach (19)	Nach (20)
1	4,724	3,630		10	0,513	0,508	0,610
2	2,385	1,986		15	0,357	0,365	0,520
3	1,605	1,401		20	0,279	0,289	0,443
4	1,215	1.096		30	0,201	0,209	0,322
5	0,981	0,907	0,716	40	0,126	0,167	0,234
6	0,825	0,778	0,693	50	0,139	0,141	0,170
7	0,713	0,684	0,671	60	0,123	0,123	0,123
8	0,603	0,612	0,650	100	0,092	0,085	0,034
9	0,565	0,555	0,630				

In (1a) sind noch A und B unbekannt und werden folgendermaßen gefunden. Für sehr große Schichtdicken kennen wir n und $n\varkappa$ aus Messungen von Hagen und Rubens und von Wernicke[2]). Es ist für $\lambda = 436$ mμ,

[1]) Nach Beobachtungen von Pogany (a. a. O.) besitzt $2n^2\varkappa$ als Funktion der Schichtdicke ein Maximum. Diese Tatsache kann durch die Annahme eines Zusammenhanges zwischen λ' und d erklärt werden, der die Gestalt von (20) hat. — [2]) E. Hagen u. H. Rubens, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **4**, 55, 1902; W. Wernicke, Pogg. Ann., Erg.-Bd. **8**, 65, 1876.

$n = 0{,}16$, $n\varkappa = 2{,}43$ oder $n^2(1-\varkappa^2) = -5{,}879$, $2n^2\varkappa = 0{,}778$. Da es sich um gealterte Schichten handelt, ist $F(t)/p$ in (1a) gleich 1 zu setzen und man kann die Konstanten A und B aus den Dispersionsgleichungen berechnen. Die Größen A und B sollen unabhängig von der Schichtdicke angenommen werden bei den folgenden Berechnungen. Dies kann man dann mit Berechtigung tun, wenn man weiß, daß auch bei den dünnsten Schichten dieselbe Kristallstruktur vorhanden ist und die Schichten nicht etwa amorphen Charakter haben. F. Kirchner[1]) hat durch Elektronenbeugungsaufnahmen an äußerst dünnen Gold-, Silber- und anderen Schichten nachgewiesen, daß auch bei kleinsten Schichtdicken Kristallstruktur vorhanden ist. Nur durch die Größe der Kristalliten und nicht qualitativ (etwa durch andere Atomabstände) unterscheiden sich die Kristalliten der dünnen Schichten, von den der dicken. Man kann deshalb auch den Einfluß der gebundenen Elektronen, also der Konstanten A und B, als unabhängig von der Schichtdicke ansehen. Wir erhalten dann aus (1b): $A = 2{,}790$, $B = 0{,}388$. Mit Hilfe dieser Werte kann man nun die optischen Konstanten in Abhängigkeit von der Schichtdicke berechnen. In Tabelle 2 sind die berechneten n- und $n\varkappa$-Werte eingetragen.

Tabelle 2.

d (mμ)	n		$n\varkappa$	
	I	II	I	II
1		1,657		0,813
2	1,164		1,980	
3		1,476		1,523
5	1,102	1,251	2,042	1,882
8	1,093	1,000	2,097	2,128
20	0,798	0,573	2,260	2,349
40	0,486	0,373	2,383	2,408
60	0,298	0,298	2,418	2,418

Mit I sind die Werte bezeichnet, die unter Anwendung von (20), mit II jene, die mit (19) berechnet wurden. In Fig. 2 sind die entsprechenden Kurven zu sehen und außerdem die von Fritze gemessenen Werte eingezeichnet. Man sieht, daß besonders (19) gut geeignet ist zur Berechnung der optischen Konstanten, was bedeutet, daß die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Schichtdicke die Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Schichtdicke bedingt und eine quantitative Berechnung der optischen Konstanten mittels der Dispersionsgleichungen ermöglicht.

Zur Berechnung der Änderung der optischen Konstanten mit der Zeit muß der Zusammenhang (6) zahlenmäßig bekannt sein. Es sollen

[1]) F. Kirchner, ZS. f. Phys. **76**, 576, 1932.

vorerst die totalen Änderungen $\Delta n = n_\infty - n_0$ und $\Delta n\varkappa = n\varkappa_\infty - n\varkappa_0$ berechnet werden, wozu man nur die p-Werte zu kennen braucht. Aus Tabelle 3 sind die p-Werte zu entnehmen, die aus eigenen Messungen für Silberschichten auf Glas, die im Vakuum gealtert sind, gewonnen wurden. Hierzu muß bemerkt werden, daß es sich um keine exakt reproduzierbaren Werte handelt, was im Wesen des Kristallisationsvorganges begründet erscheint. Wir betrachten die optischen Konstanten aus Tabelle 2 als die gealterten Werte ($t = \infty$). Unmittelbar nach der Herstellung der Metallschicht ist $F(t)/p = 1/p$. Die p-Werte aus Tabelle 3 in (1a) eingesetzt ergeben die optischen Konstanten zur Zeit $t = 0$ (Tabelle 4).

Tabelle 3.

d (mμ)	p
5	0,17
8	0,80
20	0,90
60	0,98

Tabelle 4.

d (mμ)	$n\,(t=0)$		$n\varkappa\,(t=0)$	
	I	II	I	II
5	1,679	1,658	0,709	0,591
8	1,184	1,145	1,960	2,001
20	0,861	0,623	2,224	2,339
60	0,303	0,303	2,417	2,417

I und II haben dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 2. Für die Werte II sind die optischen Konstanten der ungealterten und gealterten Silberschichten in Fig. 3 eingezeichnet. In Tabelle 5 sind die Änderungen Δn und $\Delta n\varkappa$, ferner die aus (16) berechnete prozentuelle Durchlässigkeitsänderung ausgerechnet.

Tabelle 5.

d (mμ)	Δn		$\Delta n\varkappa$		$\Delta D/D$ in %	
	I	II	I	II	I	II
5	− 0,577	− 0,407	+ 1,333	+ 1,291	− 19,2	− 18,6
8	− 0,145	− 0,145	+ 0,137	+ 0,127	− 3,16	− 2,93
20	− 0,063	− 0,050	+ 0,036	+ 0,010	− 2,08	− 0,58
60	− 0,005	− 0,005	+ 0,001	+ 0,001	− 0,17	− 0,17

Die Umkristallisation der Metallschichten nach ihrer Herstellung durch Kathodenzerstäubung ruft demnach eine bedeutende Veränderung der optischen Konstanten im sichtbaren Gebiete des Spektrums hervor. Bei Silberschichten von 5 mμ Dicke ändert sic der Brechungsquotient im Laufe der Zeit um − 34%, der Extinktionskoef ient um + 188%. Bei dickeren Schichten ist diese Änderung allerdings l kleiner. Bei 20 mμ Dicke ist die Änderung des Brechungsquotienten immerhin noch an − 7%, während

der Extinktionskoeffizient um etwa 1,7 % wächst. Man erkennt aus diesen Überlegungen, daß die Angaben der optischen Konstanten aus Messungen, die unmittelbar nach der Herstellung der Metallschichten erfolgen, nie den richtigen Wert bei Schichten unter 60 mμ (bei Silber) darstellen können. Da die Alterung der Schichten viele Tage hindurch andauert, ist es leicht verständlich, daß so große Unterschiede in den Angaben der optischen Konstanten dünner Metallschichten bei den verschiedenen Autoren anzutreffen sind. Eindeutig wären die Angaben nur dann, wenn die Messungen nach beendeter Alterung erfolgen würden, da erst dann eine Konstanz der optischen Konstanten zu erwarten ist. Man sieht auch aus Tabelle 5, daß die Lichtdurchlässigkeit bei den dünnsten Schichten mit der Zeit abnimmt. Die Durchlässigkeitsabnahme ist in Fig. 4 eingetragen. In Fig. 4 sind außerdem die gemessenen Werte der totalen Durchlässigkeitsabnahme[1]) eingezeichnet. Man sieht, daß die beobachteten Erscheinungen gut durch die Dispersionstheorie erklärt werden. In der zitierten Arbeit von F. Schmid und mir wurde die Existenz zweier Grenzdicken festgestellt, außerhalb welcher keine Durchlässigkeitsänderungen, die durch Strukturänderungen hervorgerufen werden, nachweisbar sind. Wie man aus Tabelle 5 entnimmt, muß die obere Grenze bei etwa 60 mμ Dicke liegen, denn die bei dieser Dicke hervorgerufene Durchlässigkeitsänderung liegt gerade an der Genauigkeitsgrenze unseres Mikrophotometers (etwa 1,5‰) und ist also nicht durch die Struktur der Schichten bedingt. Bei Wahl einer anderen Lichtwellenlänge würde die obere Grenze bei einer anderen Dicke liegen. Eine *starke* Durchlässigkeitsabnahme ergibt sich aber theoretisch erst bei Schichten unter 30 mμ Dicke, so daß man auch diese Dicke als obere Grenzdicke bezeichnen könnte.

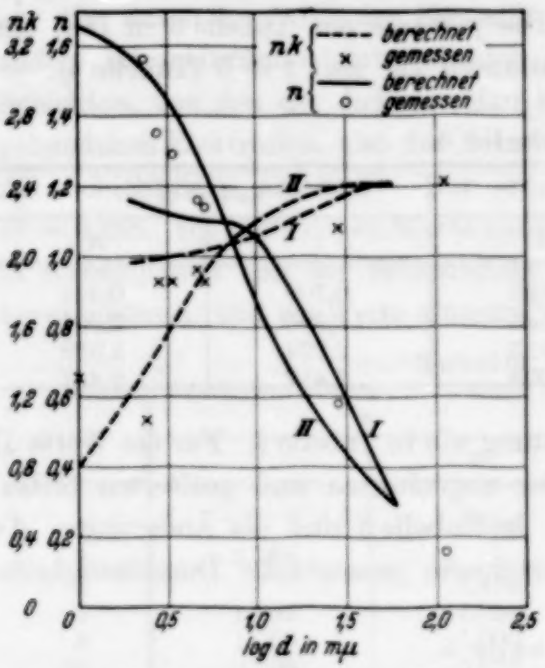


Fig. 2.

[1]) A. Jagersberger u. F. Schmid, ZS. f. Phys. **89**, 557, 1934.

Die untere Grenzdicke könnte man erklären, indem man sagt, der spezifische elektrische Widerstand ist, wie wir aus vielen Messungen wissen, bei einer gewissen Grenzdicke unendlich groß. Wenn der Widerstand unendlich groß ist, können auch keine Durchlässigkeitsänderungen stattfinden, da dann das veränderliche Glied von $n^2(1-\varkappa^2)$ (siehe 1a) konstant, nämlich gleich $C \cdot \lambda^2$ wird und das veränderliche Glied von $2n^2\varkappa$ Null ist. Dann wäre aber zu erwarten, daß die optischen Konstanten bei dünneren Schichten

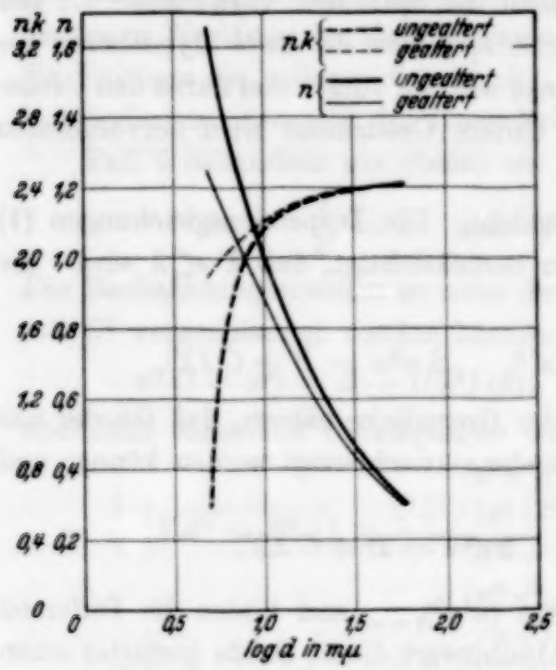


Fig. 3.

Fig. 4.

denselben Wert haben wie jene, die für die untere Grenzdicke berechnet werden. Das steht aber in Widerspruch mit den Messungen, die uns zeigen, daß die optischen Konstanten von Silber auch unterhalb 5 mμ nicht konstant sind. Wir können aber auch nicht behaupten, daß der spezifische elektrische Widerstand deshalb unendlich groß würde, weil l die freie Weglänge der Elektronen und damit λ' Null ist. Es müßte dann, da die Körnertheorie der dünnen Metallschichten durch die experimentellen Untersuchungen Peruccas widerlegt wurde, in der Kristallstruktur oder im Gitter eine radikale Änderung bei der Grenzdicke vorhanden sein, die aber nicht beobachtet wird. Aus Elektronenbeugungsaufnahmen findet man nur bei äußerst dünnen Schichten [die kaum mit freiem Auge zu sehen sind, deren Dicke daher weit unter 5 mμ liegt[1])] verbreiterte Interferenzringe, die darauf hin-

[1]) F. Kirchner, a. a. O.

deuten, daß die einzelnen Kristalliten sehr klein sind. Mit zunehmender Dicke werden die Debye-Scherrer-Kreise stetig schärfer und nicht sprunghaft, wie dies sein müßte, wenn eine plötzliche Änderung der Kristallstruktur bei der Grenzdicke eintreten würde. Es ist wahrscheinlicher, daß die Zahl der freien Elektronen an der unteren Grenzdicke sehr rasch abnimmt und deshalb die Durchlässigkeitsänderungen hier auf 0 sinken.

§ 7. Die Durchlässigkeitsänderungen in der Umgebung der unteren Grenzdicke. Es sollen ganz allgemein die optischen Verhältnisse an der unteren Grenzdicke unter den Gesichtspunkten der zwei Hypothesen behandelt werden: 1. Untere Grenzdicke wird hervorgerufen durch den Grenzübergang $\lambda' \to 0$, $C = \text{const}$. 2. Untere Grenzdicke wird hervorgerufen durch $C \to 0$, λ' endlich.

Wir wollen zuerst Fall 1 behandeln. Die Dispersionsgleichungen (1) lassen sich vereinfachen, wenn man berücksichtigt, daß $\lambda' \ll \lambda$ wird. Sie lauten dann:

$$n^2(1-\varkappa^2) = A - C\lambda'^2, \qquad 2n^2\varkappa = B + C\lambda\lambda'.$$

Wir wollen uns außerdem so weit der Grenzdicke nähern, daß Glieder mit λ'^2 als Faktor gegen die anderen Glieder vernachlässigt werden können und erhalten:

$$n^2(1-\varkappa^2) = A, \qquad 2n^2\varkappa = B + C\lambda\lambda'.$$

Daraus berechnen wir $(n^2\varkappa^2)_{t=0}$ und $(n^2\varkappa^2)_{t=\infty}$ und bilden die Differenz $\Delta n^2\varkappa^2 = (n^2\varkappa^2)_\infty - (n^2\varkappa^2)_0$. Der Absolutwert dieser Größe gestattet einen Schluß auf die Größe der Durchlässigkeitsänderung in der Umgebung der Grenzdicke, das Vorzeichen gibt die Richtung der Änderung an. Ist $\Delta n^2\varkappa^2$ positiv, so erhalten wir eine Durchlässigkeitsabnahme, bei negativem Vorzeichen eine Durchlässigkeitszunahme. Für λ' haben wir zu setzen: Zur Zeit $t = 0$, $\lambda' \cdot p$; zur Zeit $t = \infty$, λ'. Wenn wir den Wurzelausdruck, der bei der Berechnung von $n^2\varkappa^2$ auftritt, in eine Reihe entwickeln und die quadratischen Glieder von $\lambda' \dfrac{2BC\lambda}{A^2+B^2}$ vernachlässigen, erhalten wir:

$$(n^2\varkappa^2)_{t=\infty} = \frac{1}{2}\left\{\sqrt{A^2+B^2}\left(1 + \frac{BC\lambda}{A^2+B^2}\lambda'\right) - A\right\},$$

$$(n^2\varkappa^2)_{t=0} = \frac{1}{2}\left\{\sqrt{A^2+B^2}\left(1 + \frac{BC\lambda}{A^2+B^2}p\,\lambda'\right) - A\right\},$$

und daraus:

$$\Delta n^2\varkappa^2 = \frac{BC\lambda}{2\sqrt{A^2+B^2}}\lambda'(1-p). \tag{21}$$

Wir sehen, daß in der Umgebung rechts von der unteren Grenzdicke nur positive $\Delta n^2 \varkappa^2$ möglich sind. Die Aussage dieser Theorie in bezug auf die Durchlässigkeitsänderung ist also: Es gibt nur negative Durchlässigkeitsänderungen (Abnahme der Durchlässigkeit). An der unteren Grenzdicke ($\lambda' = 0$) und unterhalb dieser ($\lambda' = 0$) kann keine Durchlässigkeitsänderung existieren. Oberhalb der unteren Grenzdicke und in nicht zu weiter Entfernung davon ist die totale Durchlässigkeitsänderung, die durch die Umkristallisation der Metallschicht hervorgerufen wird, annähernd proportional der freien Weglänge der Metallelektronen[1]). Durch diese Theorie wird wohl die Existenz der unteren Grenzdicke, nicht aber die positive Durchlässigkeitsänderung unterhalb der Grenzdicke erklärt.

Fall 2 behandeln wir ebenso wie 1. Wir führen die Abkürzung ein:

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = x \quad \text{und} \quad f(x) = \frac{1}{1+x^2}.$$

Die Beobachtungen sollen so nahe der Grenzdicke geschehen, daß Glieder mit C^2 vernachlässigt werden können. Es ist:

$$n^2(1-\varkappa^2) = A - C\lambda^2 f(x), \qquad 2n^2\varkappa = B + C\lambda^2 x \cdot f(x),$$

und nach denselben Überlegungen wie oben:

$$(n^2\varkappa^2)_{t=\infty} = \frac{1}{2}\left\{\sqrt{A^2+B^2}\left(1 + \frac{C\lambda^2 f(x)(Bx-A)}{A^2+B^2}\right) - A + C\lambda^2 f(x)\right\},$$

$$(n^2\varkappa^2)_{t=0} = \frac{1}{2}\left\{\sqrt{A^2+B^2}\left(1 + \frac{C\lambda^2 f\left(\frac{x}{p}\right)\left(B\frac{x}{p}-A\right)}{A^2+B^2}\right) - A + C\lambda^2 f\left(\frac{x}{p}\right)\right\}.$$

Daraus erhält man:

$$\Delta n^2\varkappa^2 = \frac{C\lambda^2}{2\sqrt{A^2+B^2}}\left\{Bx\left[f(x) - \frac{1}{p}f\left(\frac{x}{p}\right)\right] + \left(\sqrt{A^2+B^2} - A\right)\left[f(x) - f\left(\frac{x}{p}\right)\right]\right\}.$$

Der zweite Summand im Klammerausdruck ist jedenfalls positiv, der erste Summand kann positiv oder negativ sein, je nach der Größe von x und p. Zur Abschätzung des Vorzeichens der Klammer führen wir für $f(x)$ den Wert ein, wodurch wir folgenden Ausdruck erhalten:

$$\Delta n^2\varkappa^2 = \frac{C\lambda^2(1-p)x}{2\sqrt{A^2+B^2}(1+x^2)(x^2+p^2)}\left[Bx^2 + \left(\sqrt{A^2+B^2} - A\right)(1+p)x - Bp\right]. \tag{22}$$

[1]) Der Widerstand ändert sich sehr stark während der Alterung bei den dünnsten Schichten. Es wurden Änderungen von 10^{10} auf 10^5 Ohm beobachtet. p kann daher Werte von der Größenordnung 10^{-5} annehmen und gibt dann gegen 1 nicht viel aus.

Es kann in diesem Falle zum Unterschied von (21) auch eine Durchlässigkeitszunahme eintreten, wenn nämlich der Klammerausdruck und somit $\Delta n^2 \varkappa^2$ negativ wird. Dieser Fall tritt ein:

$$\frac{\Delta D}{D} \text{ positiv, wenn } \left(x + \frac{a(1+p)}{B}\right) \cdot \frac{x}{p} < 1, \; a = \sqrt{A^2 + B^2} - A \qquad (23)$$

Die beiden anderen Möglichkeiten sind:

$$\frac{\Delta D}{D} \text{ negativ, wenn } \left(x + \frac{a(1+p)}{B}\right) \cdot \frac{x}{p} > 1, \qquad (24)$$

$$\frac{\Delta D}{D} = 0. \quad \text{wenn} \quad x = \frac{a(1+p)}{2B}\left(\sqrt{1 + \frac{4B^2 p}{a^2(1+p)^2}} - 1\right). \qquad (25)$$

Für den letzten Fall kann man eine vereinfachte Formel angeben, falls $p \ll 1$ ist:

$$x = \frac{Bp}{a(1+p)}.$$

An dieser optisch festgestellten unteren Grenzdicke ist also weder die freie Weglänge der Leitungselektronen, noch die Zahl der freien Elektronen gleich Null. Die freie Weglänge braucht sich hier noch gar nicht besonders stark geändert zu haben gegen jene des massiven Metalls (durch Einsetzen des Wertes für a und einer plausiblen Annahme für p von etwa $5 \cdot 10^{-2}$ für diese Grenzdicke bei Silber erhält man $\lambda/\lambda' \sim 0{,}7$), nur die Zahl der freien Elektronen ist stark gesunken. Diese zweite Theorie scheint nicht nur deshalb das Verhalten dünner Metallschichten besser wiederzugeben als die erste, weil sie auch die positiven Durchlässigkeitsänderungen zu erklären vermag, sondern auch aus folgendem Grunde: Perucca hat gezeigt, daß dort, wo die gewöhnlichen Methoden der Widerstandsmessung schon einen unendlich großen elektrischen Widerstand angeben, mit empfindlicheren Methoden noch eine Leitfähigkeit nachgewiesen werden kann. Die optisch gemessene Grenzdicke bedingt nach der Annahme, daß die Anzahl der Elektronen in den dünnsten Schichten nicht abnimmt, daß λ' und damit die freie Weglänge der Elektronen bei dieser Dicke Null ist, daß daher auch der elektrische Widerstand unendlich groß wird. Dies ist ein Widerspruch mit den Leitfähigkeitsmessungen. Nach der zweiten Theorie kann aber die Metallschicht auch unter der optisch festgestellten Grenzdicke einen endlichen (wenn auch sehr großen) spezifischen Widerstand besitzen.

Um zu zeigen, wie bei stetig abnehmender Elektronenzahl negative Durchlässigkeitsänderungen in positive übergehen können, wurde ein spezieller Fall durchgerechnet. Es soll eine Silberschicht von etwa 5 mμ Dicke betrachtet werden, die anfänglich ebensoviele Elektronen pro cm³ hatte als das massive Metall. Wenn die Zahl der Elektronen abnimmt, ändert sich der Extinktionskoeffizient und damit auch die durch die Struktur-

änderung hervorgerufene Durchlässigkeitsänderung, was man aus den Ausdrücken (1a) berechnen kann. In Tabelle 6 ist unter k der Faktor zu verstehen, um den sich die Zahl der freien Elektronen verkleinert hat. Eine Durchlässigkeitsänderung Null ist bei jener Dicke vorhanden, bei welcher die Elektronenzahl auf 10^{-2} bis 10^{-3} von jener des massiven Metalls gesunken ist. Bei noch dünneren Schichten wird die Durchlässigkeitsänderung positiv. Die angegebenen Durchlässigkeitsänderungen sind aber nicht die genauen Werte, da bei abnehmender Elektronenzahl die Dicke und damit auch p kleiner wird, was bei der Berechnung von $\Delta D/D$ mangels gemessener p-Werte unter 5 mμ in Tabelle 6 nicht berücksichtigt worden ist.

Tabelle 6.

k	$(n\varkappa)_0$	$(n\varkappa)_\infty$	$\Delta n\varkappa$	$\Delta D/D$ in %
1	0,592	1,879	+ 1,287	— 18,55
0,5	0,358	1,041	+ 0,683	— 9,84
10^{-1}	0,164	0,265	+ 0,101	— 1,46
10^{-2}	0,120	0,130	+ 0,010	— 0,14
10^{-3}	0,116	0,114	— 0,002	+ 0,03

§ 8. Der zeitliche Verlauf der Durchlässigkeitsänderung. Den zeitlichen Verlauf der Durchlässigkeitsänderung erhalten wir, wenn wir die speziellen Werte α und β der Funktion (14) in (1a) einsetzen. Für eine Silberschicht von 5 mμ Dicke kann die Widerstandsalterung durch $\alpha = 0{,}44$ und $\beta = 2{,}6$ $(\alpha/\beta = p = 0{,}17)$ gut wiedergegeben werden. Da nach (19) $\lambda/\lambda' = 0{,}907$ ist, gilt die Ungleichung $p < \lambda/\lambda' < 1$. $2n^2\varkappa$ besitzt daher in diesem Falle ein Maximum. Da auch $\sqrt{p} < \lambda/\lambda' < 1$ ist, wird $(2n^2\varkappa)_0 < (2n^2\varkappa)_\infty$. In Tabelle 7 findet man die zeitliche Abhängigkeit von n, $n\varkappa$ und D, wie sie aus den Dispersionsformeln folgt. Der Brechungsquotient wird mit zunehmender Alterung kleiner, während der Extinktionskoeffizient stark wächst. Diese Änderungen der optischen Konstanten sind unmittelbar nach Herstellung der Metallschichten sehr groß. $n\varkappa$ wird schon nach etwas mehr als einem Tag um 100% größer. n ist nach eintägiger Alterung bereits um etwa 4% kleiner geworden. Tabelle 7 zeigt die Unsicherheit auf, mit der die optischen Konstanten erhalten werden, wenn die Messung gleich nach der Erzeugung der Schicht vorgenommen wird. Erst nach etwa 60 Tagen werden die optischen Eigenschaften der Schicht konstant, wenn keine künstlichen Alterungsmethoden angewandt werden. Fig. 5 zeigt die berechnete Durchlässigkeitsabnahme einer Silberschicht

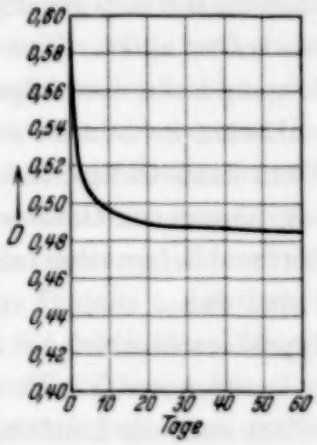


Fig. 5.

von 5 mμ Dicke. Der qualitative Verlauf der Durchlässigkeitsabnahme stimmt schön mit den gemessenen Kurven überein. Über die quantitative Übereinstimmung kann jetzt noch nichts ausgesagt werden, da für 5 mμ Dicke bisher keine Kurve aufgenommen wurde und eine Dickenabweichung von einigen Zehntel mμ ganz andere Werte ergibt.

Tabelle 7.

Zeit (Tage)	$n^2(1-\varkappa^2)$	$2n^2\varkappa$	n	$n\varkappa$	D	$\Delta D/D$ in %
0	+ 2,489	2,022	1,688	0,599	0,594	0
1	+ 1,169	3,847	1,611	1,194	0,543	8,6
2	+ 0,295	4,276	1,513	1,412	0,524	11,7
3	— 0,124	4,490	1,478	1,519	0,515	13,3
4	— 0,469	4,596	1,441	1,595	0,508	14,4
5	— 0,697	4,649	1,415	1,643	0,505	15,0
10	— 1,274	4,724	1,345	1,756	0,496	16,7
20	— 1,590	4,733	1,304	1,814	0,490	17,5
30	— 1,732	4,729	1,285	1,840	0,487	17,9
40	— 1,803	4,724	1,275	1,852	0,487	18,1
50	— 1,826	4,722	1,272	1,856	0,486	18,1
60	— 1,850	4,721	1,269	1,860	0,485	18,2
∞	— 1,977	4,711	1,251	1,882	0,484	18,5

§ 9. Die Gaseinsaugung. Es wurde beobachtet, daß die Durchlässigkeit einer kathodenzerstäubten Metallschicht, deren Strukturänderung im Vakuum vor sich gegangen und bereits beendet ist, nach dem Einlassen von Gas weiter sinkt. Dies soll unter Gaseinsaugung verstanden werden. Den Vorgang kann man folgendermaßen deuten. Der Gasgehalt der im Vakuum gealterten Schicht ist sehr gering. Sie hat die Tendenz, Gas aufzunehmen. Wenn dazu Gelegenheit gegeben wird, findet die Gasaufnahme statt. Die aufgenommenen Gasatome werden, wenigstens zu einem großen Teil, dissoziiert und liefern neue Leitungselektronen zu den schon vorhandenen, wodurch N und daher auch C vergrößert wird. Diese Vorstellung stimmt mit der Hypothese überein, die Janitzky[1]) machte, um die Leitfähigkeitsänderung an Drähten aus Fe, Pt und Ni bei Gasaufnahme erklären zu können. Sie erklärt auch die Leitfähigkeitszunahme dünner Silberschichten während der Gaseinsaugung, wie sie vom Verfasser beobachtet wurde. Die Wirkung der Gaseinsaugung auf die Durchlässigkeit, die aus den Dispersionsgleichungen folgt, erkennt man am besten aus Tabelle 6. Mit größerer Elektronenzahl (größerem k) wird auch die Durchlässigkeitsabnahme größer. An einer 4,95 mμ dicken Silberschicht wurde eine durch die Gaseinsaugung verursachte Durchlässigkeitsabnahme von ungefähr 3% gemessen. Wir erhalten diese Durchlässigkeitsänderung dann rechnerisch aus den Dispersionsgleichungen, wenn wir statt C 1,2 C setzen. Die Zahl der freien Elektronen

[1]) A. Janitzky, ZS. f. Phys. **31**, 277, 1925.

muß sich bei dieser Schichtdicke durch die Gaseinsaugung um 20% erhöht haben. Machen wir noch die Annahme, daß jedes aufgenommene Gasatom dissoziiert sei, so berechnet man leicht für Sauerstoff eine Gasaufnahme vom 220fachen Volumen der Silberschicht. Ist nicht jedes Gasatom dissoziiert, so ist die gelöste Gasmenge entsprechend größer. Wenn man bedenkt, daß Silber in geschmolzenem Zustand sein 20faches Volumen an Sauerstoff, und Palladium bei gewöhnlicher Temperatur das 370- bis 960fache seines Volumens Wasserstoff aufnehmen kann, stellt die angegebene gelöste Gasmenge einen plausiblen Wert dar.

§ 10. Aussagen der Theorie für andere Metalle. Aus dem bekannten Verlauf der Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Dicke kann man die voraussichtliche Lage der unteren Grenzdicke angeben. Die untere Grenzdicke müßte von Platin bei 1 mμ, von Palladium unter 3,6 mμ, und von Gold bei 3,4 mμ sein. Andere Aussagen können nicht gemacht werden, solange man nicht die p-Werte und die Abhängigkeit des λ' von der Dicke kennt.

Es soll noch eine Bemerkung zur Bestimmung der optischen Konstanten von massiven Metallen gemacht werden. Diese Bestimmung erfolgt aus dem Zustande des auf die Metalloberfläche einfallenden, linear polarisierten und reflektierten, elliptisch polarisierten Lichtes. Man hat immer, um die wahren Konstanten zu erhalten, das Metall vor der Messung auf Hochglanz poliert. Nun hat French[1]) mittels Elektronenbeugung derartige hochglanzpolierte Oberflächen von Ag, Au, Cu und Cr untersucht und gefunden, daß mit fortschreitendem Polieren die Größe der Kristalliten abnimmt und bei bester Politur eine nahezu amorphe Obertläche entsteht. Aus diesem Grunde können die bisher gemessenen optischen Konstanten nicht die für das massive Metall geltenden charakteristischen Konstanten darstellen. Es erklärt sich daraus auch die große Ungenauigkeit (etwa 2%), mit der die optischen Konstanten gemessen werden. Es kann sein, daß die durch das Polieren entstandene feinkristalline Oberfläche kein stabiles Gebilde ist, sondern ähnlich den dünnen Metallschichten spontane Umwandlungen mitmacht. Dann sind die optischen Konstanten ebenso unbestimmt wie am Beginn der Alterung bei dünnen Metallschichten. Sie ändern sich ebenso mit der Zeit wie jene der dünnen Schichten, und zwar müßte die Änderung so vor sich gehen, daß der Brechungsquotient kleiner und der Extinktionskoeffizient größer wird.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

[1]) A. C. French, Proc. Roy. Soc. London (A) **140**, 637, 1933.

Über die bei der künstlichen Lithiumzertrümmerung auftretende durchdringende Strahlung.

Von **A. Eckardt, R. Gebauer** und **H. Rausch von Traubenberg** in Kiel.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1934.)

Bei künstlicher Zertrümmerung von Lithium durch Protonen tritt eine äußerst durchdringende Strahlung auf, deren Nachweis im Zählrohr erst nach Transformation in Materie gelingt. Diese Strahlung wurde schon früher von uns gefunden, sie wird jetzt näher untersucht und ihre Härte bestimmt. Ferner wird das Verhältnis der Zahl der α-Strahlen zu der Zahl der Strahlungsquanten ermittelt.

Wir haben früher gezeigt[1]), daß bei der Lithiumzertrümmerung durch Protonen außer einer weichen γ-Strahlung auch eine sehr durchdringende Strahlung auftritt, die erst durch Zwischenschalten von Materie zwischen Strahlungsquelle und Zählrohr in diesem nachweisbar wurde. Wir haben uns nun in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe gestellt, diese zweite Strahlungsart näher zu untersuchen. Die Versuche wurden mit verbesserten Hilfsmitteln wiederholt und weiter fortgeführt.

Apparatur. Benutzt wurde die früher von uns beschriebene einstufige Kanalstrahlröhre bei einer Betriebsspannung von 60 kV und 2 mA. Die Beschaffenheit des Lithiums wurde durch ein neues Aufschmelzverfahren wesentlich verbessert. Da es bei den von uns benutzten niedrigen Spannungen unbedingt erforderlich ist, mit einer metallisch einwandfreien Lithiumoberfläche zu arbeiten, wurde durch eine von außen magnetisch bedienbare Vorrichtung das Lithium im Vakuum auf einen Eisenhalter aufgeschmolzen.

Die zu diesem Zwecke entwickelte Apparatur (siehe Fig. 1) sei im folgenden kurz beschrieben: In der Figur bedeutet 1 eine Eisenplatte, die durch die Magnetspule 2 und den Kern 3 hin und her bewegt werden kann. Die Ränder der Eisenplatte sind zu Gleitbahnen 4 ausgebildet, durch welche der Lithiumhalter 5 beim Bewegen der Eisenplatte herunter und herauf geklappt wird. Nachdem die Eisenplatte durch den Kanalstrahl genügend erwärmt ist, wird sie durch Hin- und Herbewegen in thermischen Kontakt mit dem Lithium gebracht, und so die eine Seite des Eisenhalters mit einer anhaftenden flüssigen Lithiumschicht versehen. Diese Vorrichtung ist durch einen Schliff im Vakuum drehbar, so daß abwechselnd die Lithium- und die Eisenseite des Halters in den Kanalstrahl hineingedreht werden können. Das so im Kanalstrahlvakuum auf-

[1]) H. Rausch von Traubenberg, A. Eckardt u. R. Gebauer, ZS. f. Phys. **80**, 557, 1933; Naturwissensch. **21**, 694, 1933.

geschmolzene Lithium zeigt bei der Wasserstoffüllung der Röhre eine metallisch blanke Oberfläche und braucht erst nach etwa zehnstündiger Betriebsdauer ausgewechselt zu werden.

Zum Nachweis der Strahlung diente ein Geiger-Müller-Zählrohr in Verbindung mit einem Einfadenelektrometer, dessen Ausschläge visuell gezählt wurden. Um die Wirkung der Höhenstrahlen nach Möglichkeit herabzumindern und das Zählrohr vor der starken Röntgenintensität des Entladungsrohres zu schützen, wurde es in einen zylindrischen Bleipanzer von 50 mm Wandstärke und 130 mm Länge eingebaut. Die gesamte

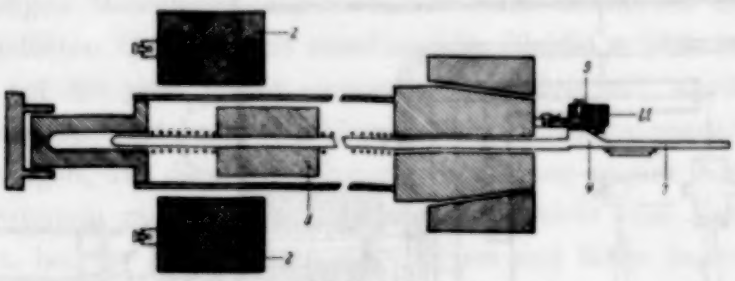


Fig. 1. Aufschmelzvorrichtung.
1 Eisenplatte, 2 Magnetspule, 3 Kern, 4 Gleitbahnen, 5 Lithiumhalter.

Apparatur (Zählrohr mit Bleipanzer, Fadenelektrometer mit Hilfsbatterie, Ableitwiderstand und Projektionslampe) befand sich in einem mit 3 mm Blei gepanzerten Messingkasten (Fig. 2). Um auch mit ungefilterter Strahlung arbeiten zu können, trug die Wand des Kastens vor dem der Strahlungsquelle zugekehrten Ende des Zählrohres ein Aluminiumfenster. Die andere Seite des zylindrischen Zählrohrpanzers war mit einer 10 mm dicken Bleikapsel verschlossen, durch welche die Zuleitungen zum Zählrohr führten.

Als Spannungsquelle für das Zählrohr diente eine aus Anodenbatterien aufgebaute Hochspannungsbatterie, die in einem statisch geschützten Metallkasten untergebracht war. Auch die Zuleitungen zum Zählrohrkasten waren durch Metallschläuche gegen Beeinflussung durch die Hochspannungsanlage geschützt.

Obwohl im Institut automatische Zählvorrichtungen vorhanden sind, wurde der mühevolle Weg visueller Zählung gewählt, um bei der sehr kleinen Quantenzahl der vom Lithium herrührenden Strahlung nicht noch eine Fehlerquelle durch elektrische Verstärker und mechanische Zähleinrichtungen hineinzutragen.

Messungen. Da es unmöglich ist, die Höhenstrahlung für das Zählrohr völlig unwirksam zu machen, mußte das Meßverfahren so ausgebildet

werden, daß die Höhenstrahlung (NZ) eliminiert wurde. Man kann dieses auf zwei Arten erreichen: Die erste Methode besteht darin, daß man einmal die Gesamtquantenzahl (NZ + restliche Röntgenstrahlung + Lithiumstrahlung) bei erregtem Rohr, das andere Mal die NZ selbst bei abgeschalteter Röhre mißt. Indem man zeigt, daß die Röntgenstrahlung bei der vorhandenen Filterung nicht mehr nachweisbar ist, kann man die Differenz der beiden Zählergebnisse allein der vom Lithium herrührenden Strahlung zuschreiben. Ein Nachteil dieser Meßmethode

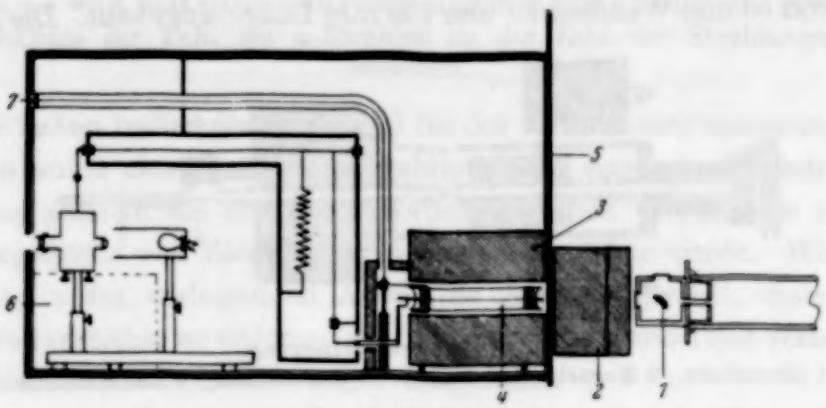


Fig. 2. Zählrohr und Absorberanordnung.
1 Lithium, 2 Bleiabsorber, 3 Zählrohrpanzer, 4 Zählrohr, 5 3 mm Pb,
6 Elektrometerbatterie, 7 zur Zählrohrspannung.

besteht darin, daß man zuerst bei erregter Röhre, bei der nächsten Messung aber bei abgeschalteter Hochspannung zählt, so daß trotz der oben beschriebenen Schutzeinrichtungen die Gefahr einer elektrischen Beeinflussung der Zählapparatur besteht.

Bei der zweiten Methode wurde so vorgegangen, daß abwechselnd die Lithium- und die Eisenseite des Halters (Eisen ist ein bei der angewandten Spannung nicht zertrümmerbares Element) in den Gang des Kanalstrahles gebracht wurden. Diese Methode wurde von uns bereits bei dem Nachweis der weichen γ-Strahlung und dem ersten Nachweis der durchdringenden Strahlung benutzt. Bei dieser zweiten Methode fällt, wie man leicht einsieht, bei der Differenzbildung der gezählten Quanten die NZ und die noch etwa vorhandene Röntgenstrahlung heraus, so daß die reine Lithiumstrahlung zur Messung gelangt. Es wurde abwechselnd drei Minuten mit Lithium und drei Minuten mit Eisen gemessen.

Zunächst wurde nach dem ersten Verfahren eine Reihe von Messungen ausgeführt, die eindeutig zeigten, daß eine Zwischenschaltung von dicken Bleischichten die vom Lithium kommende Strahlung derartig transformierte, daß sie erst dadurch im Zählrohr nachweisbar wurde. Bei allen hier be-

sprochenen Messungen wurde eine Bleischicht von 3 mm Dicke als Vorfilterung verwendet, so daß die weiche Lithium-γ-Strahlung in allen Fällen absorbiert wurde und ebenso die Röntgenstrahlung, wie sich aus den folgenden Leermessungen ergibt. Es wurde bei verschiedenen Bleidicken (23 bis 223 mm) eine Gesamtzahl von 37482 Quanten gezählt, die einen mittleren Überschuß von $Q = +1{,}42 \pm 0{,}12$ Quanten pro Minute ergaben. Entsprechende Leermessungen, bei denen an Stelle der massiven Bleiabsorber hohle Bleikästen von gleichen Außendimensionen und 1 mm Wandstärke verwendet wurden, ergaben im Mittel $Q = -0{,}017 \pm 0{,}22$. Diese vorläufigen Messungen zeigten ferner einen deutlichen Anstieg der im Blei ausgelösten Quanten mit zunehmender Bleidicke. Die endgültigen Messungen, auf die jetzt näher eingegangen werden soll, wurden jedoch nach dem zweiten Verfahren (Umklappverfahren) vorgenommen.

Um zu zeigen, daß die durchdringende Strahlung an eine Kernreaktion zwischen Protonen und Lithium geknüpft ist, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der beide Seiten des Halters mit Eisen bedeckt waren. Als Absorber dienten 73 mm Pb, eine Bleidicke, bei der, wie wir später sehen werden, der Strahlungseffekt bei Lithium besonders gut nachweisbar ist. In diesen Meßreihen wurden 2946 Quanten bei der einen und 2974 bei der anderen Stellung des Halters gezählt, wobei sich $Q = -0{,}09 \pm 0{,}25$ ergab. Durch diese Versuchsreihe wurde gleichzeitig bewiesen, daß der von uns beobachtete Effekt nicht durch eine Asymmetrie des Halters vorgetäuscht wurde.

Durch größere Meßreihen wurde nochmals der frühere Befund nachgeprüft, daß bei der Beschießung des Lithiums mit Protonen ohne Zwischenschalten dickerer Bleischichten keine im Zählrohr nachweisbaren Quanten auftreten. Auch bei diesen Messungen befand sich das Zählrohr in dem oben beschriebenen Bleizylinder und war an der Vorderseite nur durch das 3 mm dicke Bleivorfilter abgedeckt. Auf diese Weise wurden bei 171 mm Abstand des Lithiums von der Zählrohrmitte 3054 Quanten für Lithium und 3050 für Eisen gezählt, woraus sich pro Minute eine Quantenzahl $Q = +0{,}013 \pm 0{,}26$ ergab. Vergrößert man jedoch den Abstand von Zählrohr und Strahlungsquelle, so ergibt sich ein geringes Anwachsen von Q; wir erhielten bei einem Abstand von 296 mm $Q = +0{,}30 \pm 0{,}26$, wobei für Lithium 3080, für Eisen 2989 Quanten gezählt wurden. Wir vermuten, daß die Steigerung durch ein Wirksamwerden des Bleipanzers um das Zählrohr hervorgerufen wird.

Ferner wurden Messungen angestellt, bei denen sich zwischen Zählrohr und Lithium ein Bleiklotz von 70 mm Dicke befand, der in Richtung der

Verbindungsachse Zählrohr—Lithium eine Bohrung von 30 mm Durchmesser besaß. Hierbei wurden im ganzen 2973 Quanten für die Lithiumseite und 2918 Quanten für die Eisenseite gezählt, so daß sich $Q = +0{,}18 \pm 0{,}25$ ergab. Durch diese Meßreihen ist bewiesen, daß ohne Zwischenschalten von Materie größerer Dicke keine Quanten nachweisbar sind. Aus den Messungen mit durchgebohrtem Bleiklotz geht ferner hervor, daß hauptsächlich der Materieanteil die Strahlung transformiert, welcher im direkten Strahlengang zum Zählrohr steht.

Als weiterer Punkt wurde die Abhängigkeit der Quantenzahl von der dazwischengeschalteten Bleidicke[1]) untersucht, wobei der Abstand Zählrohrmitte—Strahlungsquelle konstant = 296 mm gehalten wurde. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Nr. der Messung	Absorberdicke in mm Pb	Gezählte Quanten		Q = Quanten pro Minute
		Li	Fe	
47 b—50 b	3	3080	2989	$0{,}30 \pm 0{,}26$
60 b—63 b	33	3014	2759	$0{,}85 \pm 0{,}26$
56 b—59 b	83	3173	2920	$0{,}84 \pm 0{,}26$
52 b—55 b	183	2907	2844	$0{,}21 \pm 0{,}25$

Die sich aus dieser Tabelle ergebende Intensität der Lithiumstrahlung ist in folgender Kurve (Fig. 3) in Abhängigkeit von der Bleidicke aufgetragen.

Die Messung der Abnahme der Strahlungsintensität bei großen Bleidicken gestaltete sich zunächst recht schwierig. Absorber der Grundfläche 80×100 mm² und Absorber in Gestalt von Bleizylindern von 30 mm Durchmesser ergaben keine durchsichtigen Resultate. Erst die Ausfüllung des Zwischenraumes Zählrohr—Strahlungsquelle durch einen aus einzelnen Quadern aufgebauten großen Bleiklotz, der die ganze Grundfläche des Zählrohrpanzers reichlich abschirmte, ließ eine Absorption der primären Strahlung zustande kommen, wie sie obige Tabelle zeigt. Allerdings ist bei der geringen erreichten Genauigkeit, welche durch die von Natur aus kleine Intensität der Lithiumstrahlung bedingt ist — jeder Meßpunkt

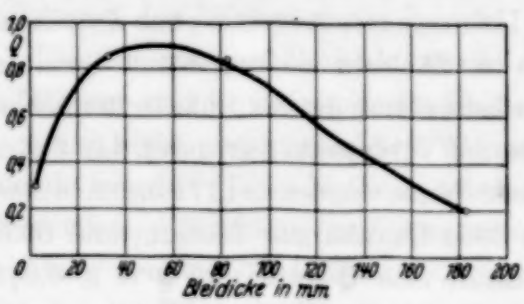


Fig. 3. Absorptionskurve.

[1]) Die Absorberdicke wurde, von der Zählrohrseite ausgehend, nach dem Lithium zu sukzessive vergrößert.

erforderte eine zehnstündige Beobachtungszeit — eine quantitative Auswertung des Resultates sehr unsicher. Immerhin tritt mit Deutlichkeit eine Absorption der Strahlung durch 183 mm Pb hervor. Der anfängliche Anstieg der Kurve mit zunehmender Bleidicke zeigt sich bei allen Messungen, auch dann, wenn anders gestaltete Absorber oder andere Abstände des Zählrohres von der Strahlungsquelle gewählt wurden. Außer der soeben beschriebenen machten wir z. B. eine Meßreihe bei 171 mm Abstand der Zählrohrmitte von der Strahlungsquelle, bei der wir, wie aus unserer Absorptionskurve hervorgeht, natürlich nur den Anstieg der Strahlungsintensität mit zunehmender Ausfüllung des zur Verfügung stehenden Zwischenraumes durch Blei erfassen konnten[1]).

Jedenfalls geht aus unseren Versuchen mit Sicherheit hervor, daß eine γ-Strahlung von der Härte, wie sie Crane und Lauritsen[2]) bei Beschießung von Li-Fluorid mit 600 kV-Protonen gefunden haben, bei uns nicht vorhanden ist. Eine solche Strahlung hätte direkt ohne Transformation durch den Absorber im Zählrohr nachweisbar sein müssen.

Da aus dem Charakter der Absorptionskurve hervorgeht, daß die vom Lithium kommende Primärstrahlung im Blei eine Transformation erleidet, durch die eine im Zählrohr nachweisbare Sekundärstrahlung entsteht, so stellten wir uns die Aufgabe, die Abhängigkeit der Quantenzahl von der Gestalt des Absorbers näher zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden Absorber folgender Dimensionen benutzt:

1. Bleiklotz mit Bohrung von 30 mm Durchmesser, 80×100 mm^2 Querschnitt.
2. Bleizylinder, 30 mm Durchmesser.
3. Kegelstumpf, 6 mm Durchmesser auf der Li-Seite, auf der Zählrohrseite 20 mm.
4. Bleiklotz von 80×100 mm^2 Querschnitt.

---

[1]) Der Anstieg der Werte war ein etwas anderer wie der in Fig. 3 dargestellte. Während wir in der vorigen Meßreihe ohne davorgeschaltete Bleiabsorber bei großem Zählrohrabstand immer noch den Wert $Q = 0{,}3$ fanden, ergab sich bei dem kleineren Zählrohrabstand von 171 mm für Q der analoge Wert zu Null. Da also schon ohne Absorber bei Verschieben des Zählrohres mit seinem Bleipanzer selbst eine geringe Zunahme der Quantenausbeute mit zunehmender Entfernung zu verzeichnen ist, neigen wir zu der Ansicht, daß ein zunehmender Abstand — Zählrohrmitte — Strahlungsquelle — in unserem Falle eine Vergrößerung des für das Zählrohr wirksamen Strahlungskegels bewirkt. Wir beabsichtigen, die Untersuchung mit gesteigerter Protonenenergie weiter fortzuführen, um die komplizierten Absorptionsvorgänge im Blei zu klären, was in der vorliegenden Arbeit noch nicht restlos gelungen ist. — [2]) W. Crane u. W. Lauritsen, Phys. Rev. (2) **45**, 64, 1934.

Die Länge aller oben beschriebenen Bleiabsorber war 70 mm, der Abstand Lithium—Zählrohrmitte betrug bei allen diesen Messungen 171 mm.

Zu 1: Die Messungen mit durchbohrtem Bleiklotz ergaben:

$$Q = +0{,}18 \pm 0{,}25 \text{ (Li 2973, Fe 2918).}$$

Zu 2: Die Messungen mit dem Bleizylinder:

$$Q = +0{,}97 \pm 0{,}33 \text{ (Li 2319, Fe 2129).}$$

Zu 3. und 4.: Die Messungen mit dem Kegelstumpf wurden zeitlich wesentlich später und mit einem neuen Entladungsrohr gemacht und ergaben:

$$Q = +1{,}22 \pm 0{,}37,$$

während der volle Bleiklotz

$$Q = +1{,}63 \pm 0{,}30$$

ergab.

Allen diesen Messungen haftet eine Unsicherheit an, auf die wir im Laufe der Zeit aufmerksam wurden: die Ausbeute sinkt nämlich mit dem Altern des Entladungsrohres. Wahrscheinlich tritt durch einen Belag, der sich allmählich während des Betriebes auf der Röhre bildet, eine Verlagerung des Kathodenfalles und damit eine Veränderung in der Geschwindigkeitsverteilung der Protonen ein. Nach dem Einbau eines neuen Entladungsrohres konnten wir die alte Ausbeute wieder erreichen.

Auf jeden Fall zeigen die Versuche mit den verschieden gestalteten Absorbern, daß die sekundäre Strahlung im wesentlichen aus demjenigen Anteil der dazwischengeschalteten Materie stammt, der den räumlichen Winkel vom Lithium zum Zählrohrquerschnitt ausfüllt. In größeren Abständen kommen offenbar weiter außen gelegene Bleivolumina zur Wirksamkeit, wie die Leermessungen bei großem Abstand (Einfluß des Zählrohrpanzers) zeigen.

Eine Richtungsbevorzugung der Primärstrahlung konnte, wie zu erwarten, nicht nachgewiesen werden.

Versuche mit 70 mm Cu als Absorber ergaben $Q = +0{,}35 \pm 0{,}36$, also einen wesentlich kleineren Wert als mit einem Bleiabsorber gleicher Größe.

Um den Zusammenhang zwischen den bei der Lithiumzertrümmerung auftretenden α-Teilchen und den im Blei ausgelösten Quanten zu finden, wurde in 53 mm Abstand vom Lithium ein Fluoreszenzschirm von 7 mm Durchmesser angebracht, der mit einer Aluminiumfolie von etwa 1,5 cm Luftäquivalent bedeckt war. Die α-Szintillationen wurden bei den gleichen Betriebsbedingungen der Röhre (60 kV, 2 mA) gezählt. Es ergaben

sich auf dem Schirm im Mittel 21 α-Szintillationen pro Minute. Die Umrechnung auf einen Abstand von 171 mm Lithium-Zählrohrmitte und eine Fläche von der Größe des Zählrohrquerschnitts ergibt eine Anzahl von 16,3 α-Teilchen pro Minute. Es kommt also ungefähr auf jedes zehnte α-Teilchen eine im Blei ausgelöste Sekundärpartikel, falls man einen Bleiabsorber von 73 mm Dicke zwischenschaltet.

Diskussion der Resultate. Das Suchen nach einer Wellenstrahlung bei der künstlichen Lithiumzertrümmerung war von uns seinerzeit auf Grund der Überlegung unternommen worden, daß außer der gewöhnlichen Kernreaktion

$$ {}_3Li^7 + {}_1H^1 \rightarrow {}_2He^4 + {}_2He^4 + 17{,}1 \cdot 10^6 \text{ e-V} \qquad (1) $$

noch eine Kernreaktion:

$$ {}_3Li^7 + {}_1H^1 \rightarrow {}_4Be^8 + h\nu \qquad (2) $$

möglich sei[1]).

Da bei der Gleichung (1) etwa $17 \cdot 10^6$ e-V in Form von kinetischer Energie frei werden, würde entsprechend der zweiten Gleichung eine Wellenstrahlung ungefähr dieser Energie zu erwarten sein. Andererseits war auch schon früher von uns und anderen[2]) vermutet worden, daß die in den verschiedenen Reichweiten der α-Strahlen zum Ausdruck kommenden Energiedifferenzen zur Ausstrahlung von γ-Quanten führen könnten.

Eine zweite Möglichkeit zur Emission einer durchdringenden Strahlung würde in der Entstehung von Neutronen gemäß der Gleichung

$$ {}_3Li^7 + {}_1H^1 \rightarrow {}_2He^4 + {}_2He^3 + {}_0n^1 \qquad (3) $$

denkbar sein.

Das Auftreten von ${}_2He^3$ ist nach neueren Versuchen von Rutherford[3]) und Mitarbeitern möglich.

Jedenfalls ist die von uns gefundene Strahlung außerordentlich durchdringend, da sie noch hinter 180 mm Pb nachgewiesen werden konnte. Die in Fig. 3 wiedergegebene Absorptionskurve läßt auf eine Halbwertsdicke von etwa 60 bis 70 mm Pb für unsere Strahlung schließen. Immerhin ist die so gemachte Angabe der Halbwertsdicke wegen der geringen Genauigkeit, mit der die Absorptionskurve festliegt (siehe Fehlergrenzen in der

[1]) H. Rausch von Traubenberg, A. Eckardt u. R. Gebauer, ZS. f. Phys. **80**, 557, 1933. Es muß dort ein Druckfehler berichtigt werden. Es soll dort statt „Be_8 und Li_7 . . ." heißen „Be_8 aus Li_7 . . .". — [2]) J. D. Cockroft u. E. T. Walton, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 241, 1932 und F. Kirchner, Phys. ZS. **34**, 777–786, 1933; siehe auch die Erörterung bei M. L. E. Oliphant, B. B. Kinsey u. Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 729, 1933. — [3]) E. Rutherford, Nature **133**, 481, 1934.

Tabelle), nur als eine größenordnungsmäßige anzusehen. Eine theoretische Abschätzung des Absorptionskoeffizienten für eine $17 \cdot 10^6$ Volt-γ-Strahlung führt zu einem mit unseren Experimenten durchaus verträglichen Wert, sofern man an der Klein-Nishina-Formel die von Meitner, Hupfeld und Jacobsen für die bedeutend weichere ThC-γ-Strahlung bestimmte Korrektion (Faktor etwa 1,4) anbringt.

Unter der Annahme einer Wellenstrahlung würden unsere Versuche zeigen, daß das Zählrohr auf derartig harte Quanten nicht anspricht, sondern erst eine Umsetzung in weichere γ-Strahlung oder Elektronen verlangt. Diese Umsetzung könnte in einer Comptonisierung, vielleicht auch, was allerdings weniger wahrscheinlich ist, in einer anderen bis jetzt unbekannten Reaktion am Bleikern (Atomzertrümmerung) bestehen.

Unsere Absorptionskurve zeigt eine große Ähnlichkeit mit den von Rossi[1]) und Fünfer[2]) gefundenen Koinzidenzkurven für Höhenstrahlen.

Die Möglichkeit, Neutronen für die Erklärung unserer Versuche heranzuziehen, liegt an sich vor. Es müßte sich jedoch um primäre Neutronen nach der Gleichung (3) handeln, da Neutronen, die sekundär durch Beschießung des Lithiums mit den in ihm selbst entstehenden α-Teilchen nach der Gleichung

$$ {}_3\mathrm{Li}^7 + {}_2\mathrm{He}^4 \rightarrow {}_5\mathrm{B}^{10} + {}_0n^1 \qquad (4) $$

ihren Ursprung haben, bei unseren Spannungen zu selten wären, um nachgewiesen zu werden. Gegen eine Erklärung des von uns gefundenen Effektes durch eine Kernreaktion zwischen primären Neutronen und dem Bleikern spricht jedoch einerseits die große Zahl der Strahlungsquanten im Vergleich zu den α-Szintillationen (etwa 1 : 10), andererseits die Richtungsabhängigkeit der Sekundärstrahlung in bezug auf die Primärstrahlung, die darin zum Ausdruck kommt, daß die Zahl der von uns gefundenen Quanten nicht entsprechend dem Bleivolumen bei Vergrößerung des Absorberquerschnittes steigt, wie es bei einer Kernreaktion zwischen Neutronen und Bleikern zu erwarten wäre[3]). Wir neigen daher mehr der Ansicht zu, daß es sich um eine bei der Zertrümmerung des Lithiums durch Protonen auftretende sehr durchdringende Wellenstrahlung handelt.

Zusammenfassung. Die bei der künstlichen Zertrümmerung des Lithiums durch Protonen von uns gefundene sehr durchdringende Strahlung wurde näher untersucht. Der frühere Befund über die Existenz der Strahlung

[1]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933. — [2]) E. Fünfer, ebenda **83**, 92, 1933. — [3]) Siehe die Versuche mit dem durchbohrten Bleiklotz und dem Kegelstumpf.

wird vollauf bestätigt, ebenso die früher gefundene Tatsache, daß sie erst mit wachsender Bleiabsorberdicke im Zählrohr nachweisbar wird. Es ist ferner gelungen, die Härte der Strahlung durch Absorptionsversuche abzuschätzen. Sie erwies sich als außerordentlich hart, da sie noch nach 180 mm Pb nachgewiesen werden konnte. Es wurde das Verhältnis der gezählten durchdringenden Quanten zu den α-Szintillationen bestimmt und größenordnungsmäßig wie 1 : 10 gefunden. Möglichkeiten zur Erklärung des Wesens dieser durchdringenden Strahlung werden diskutiert.

Zum Schluß möchten wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung einer großen Stabilivoltanlage, durch die diese Untersuchung ermöglicht wurde, unseren besten Dank aussprechen. Gleichzeitig möchten wir Herrn A. Unsöld für wertvolle Diskussionen und Herrn H. Janssen für tatkräftige Hilfeleistung danken. Der Friedrich Krupp-Germaniawerft A.-G. danken wir für die entgegenkommende Überlassung erheblicher Mengen flüssiger Luft.

Kiel, Institut für Experimentalphysik, den 8. Mai 1934.

Empirische Stabilitätsgrenzen von Atomkernen.

Von **G. Gamow** in Kopenhagen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1934.)

Es wird aus der Existenz und Stabilität der verschiedenen Kernarten, insbesondere von Isobaren, auf den Verlauf der Kernbindungsenergie als Funktion der Kernmasse und der Verhältnisse der Kernneutronen zu Kernprotonen geschlossen. Für die Orte minimaler Energien ergibt sich eine geschlängelte Kurve mit sieben bis acht Wendungen, deren Verlauf man mit den Anomalien der α-Zerfallsenergien in Zusammenhang bringen kann.

§ 1. Die allgemeinen Stabilitätseigenschaften des von Neutronen und Protonen gebildeten Kernmodells sind von Heisenberg[1]) in einer Reihe von Abhandlungen diskutiert worden. Nach diesen Betrachtungen zeigt die Gesamtenergiekurve für die Kerne mit gegebenem Atomgewicht $A = n_1 + n_2$ (n_1 = Neutronenzahl, n_2 = Protonenzahl) ein Minimum für einen bestimmten, vom Atomgewicht abhängenden Wert von

$$\frac{A - Z}{Z} = \frac{n_1}{n_2}.$$

Der Kern, welcher diesem Minimum entspricht, wird gegenüber β-Zerfall stabil sein, die Kerne, in denen mehr Neutronen oder Protonen vorhanden sind, werden unstabil sein und durch Aussendung von einem negativen oder positiven Elektron zerfallen.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß zwei oder sogar mehrere Kernarten einem gegebenen Atomgewicht entsprechen, und zwar deshalb, weil bei gegebenem Atomgewicht die Bindungsenergie von Kernen mit gerader und ungerader Protonenzahl, wegen der Bildung von α-Teilchen, etwas verschieden ist. Bei geradzahligem Atomgewicht liegt die Energiekurve für die Kerne mit gerader Atomnummer beträchtlich niedriger als diejenige für die Kerne mit ungerader Atomnummer. In diesem Fall kann man erwarten, wie aus Fig. 1 leicht zu ersehen ist, daß auch einige Kernarten, die rechts oder links vom Energieminimum liegen, stabil (oder genauer gesagt, metastabil) sein werden, weil die Energielieferung nur durch einen Doppelzerfall erfolgen kann und eine gleichzeitige Aussendung von zwei Elektronen verschwindend kleine

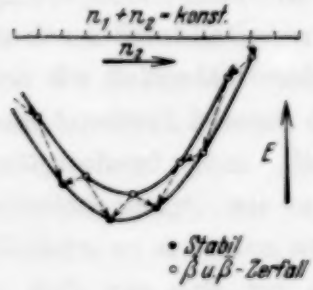


Fig. 1. Schnitt der Energiefläche in der β-Zerfallrichtung.

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **77**, 1, 1932; **78**, 156, 1932; Bericht für Solvey-Kongreß 1933.

Wahrscheinlichkeit besitzt. Für ungerades Atomgewicht ist der Unterschied zwischen den zwei Kurven weniger deutlich und man darf annehmen, daß die beiden Kurven beinahe zusammenfallen.

Für die kleinen Atomgewichte wird das Energieminimum bei

$$\frac{n_1}{n_2} \quad 1'Z = \frac{1}{2}A\Big)$$

liegen; mit v[illegible]de [illegible]bt wird das Minimum, wegen der Coulombsch[illegible]ostoßu[illegible]rotonen, nach größeren n_1/n_2-Werten verschoben sein.

Für die energetische Möglichkeit des α-Zerfalles kann man eine einfache Bedingung angeben, die darin besteht, daß der Gesamtenergieunterschied zwischen dem resultierenden und dem Anfangskern kleiner sein soll als die Bindungsenergie von zwei Neutronen und zwei Protonen zu einem α-Teilchen. Ist diese Bedingung erfüllt, was für große Atomgewichte der Fall ist, so ist der Prozeß der Kernspaltung in α-Teilchen und Restkern energetisch möglich.

§ 2. Wir wollen jetzt die oben besprochenen allgemeinen Betrachtungen von Heisenberg mit den empirischen Tatsachen über die stabilen Kernarten vergleichen, um die allgemeine Form der Gesamtenergie als Funktion von $A = n_1 + n_2$ und $A - Z/Z = n_1/n_2$ zu bestimmen. Wir werden dabei die folgenden einfachen Annahmen machen, die von den oben besprochenen allgemeinen Betrachtungen nahegelegt werden: 1. In dem Fall, wo mehrere stabile Isobaren bekannt sind, liegt das Energieminimum für das betreffende Atomgewicht zwischen den äußersten stabilen Kernarten. 2. Ist nur ein Kern von dem gegebenen Atomgewicht bekannt, so liegt das Energieminimum zwischen den beiden benachbarten unstabilen Isobaren.

In Fig. 2a, b sind alle bisher bekannten Kernarten[1]) aufgetragen; als Abszissen sind die Atomgewichte A und als Ordinaten die Werte von $(A—Z)/Z$ gewählt.

Die vertikalen Strecken zeigen die Grenzen, zwisc[illegible]en welchen das Energieminimum für das betreffende Atomgewicht liegen muß und die zwei punktierten Linien begrenzen das Gebiet, in welchem die Kurve von minimaler Energie verlaufen darf. Man sieht sofort, daß es nicht möglich ist, in diesem Gebiet eine ganz glatte Kurve zu ziehen und daß die geometrische Stelle von minimaler Gesamtkernenergie durch eine Schlangenlinie mit etwa sieben oder acht Wendungen dargestellt sein wird. Die Umgebung

[1]) F. W. Aston, Mass-spectra and isotopes. 1933 und spätere Publikationen in „Nature".

der Energieminima wollen wir, um an ihre geometrische Gestalt auf der Energiefläche zu erinnern, als die „Rinne" der Energiefläche bezeichnen. Für gerade und ungerade Atomgewichte verlaufen die beiden „Rinnen"

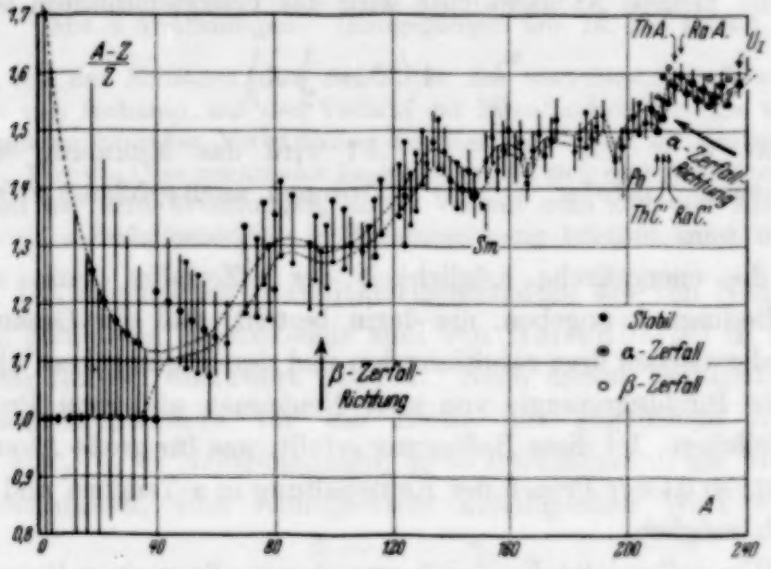


Fig. 2a. Verlauf der „Rinne" für gerade Atomgewichte.

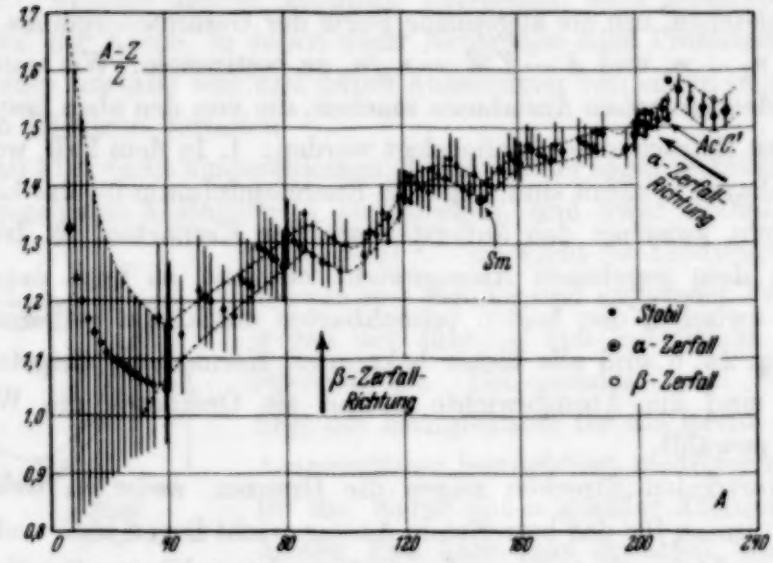


Fig. 2b. Verlauf der „Rinne" für ungerade Atomgewichte.

parallel und fallen sogar praktisch zusammen, obwohl für die ungeraden Atomgewichte die Periodizität nicht so deutlich erkennbar ist.

§ 3. Man kann natürlich erwarten, daß dieser geschlängelte Verlauf der „Rinne" in der Kernbindungsenergiefläche gewisse Folgerungen über die α-Stabilitätsfrage ermöglichen wird. Wie es schon oben gesagt wurde, wird ein α-Zerfall stattfinden, wenn der Gesamtenergieunterschied zwischen

zwei, um ein α-Teilchen sich unterscheidenden Kernen kleiner ist als die Bindungsenergie von dem α-Teilchen selbst. Der Energieüberschuß wird als kinetische Energie von dem ausgeschleuderten α-Teilchen erscheinen. Aus allgemeinen Betrachtungen von Heisenberg folgt, daß mit wachsendem Atomgewicht der Abfall der Kernenergie immer langsamer wird und daß deshalb eine Grenzlinie existiert, bei deren Überschreitung ein α-Zerfall möglich ist. Wenn die Gesamtkernenergiefläche einen ganz regelmäßigen Verlauf hätte, würde man erwarten, daß die nacheinander erfolgenden α-Zerfälle in einer radioaktiven Reihe mit abnehmenden kinetischen Energien vor sich gehen, bis man schließlich die α-Stabilitätsgrenze erreicht, wo der Zerfall dann aufhört.

In Wirklichkeit ist es aber nicht so: die ganz an der Grenze liegenden Kerne, Th C′, Ra C′, Ac C′ besitzen die größten Zerfallsenergien. Im allgemeinen zeigen die α-Zerfallsenergien eine regelmäßige Zunahme in diesem Gebiet der $[n_1 + n_2, n_1/n_2]$-Ebene, der gewöhnlich als „Heisen-Berg" bezeichnet wird. Diese Tatsachen kann man sofort verstehen, wenn wir bedenken, daß die C′-Produkte an der rechten Seite von der „Rinne" in der Energiefläche liegen und zwar in dem Gebiet, wo die α-Zerfallsrichtung senkrecht zum Verlauf dieser „Rinne" ist (vgl. Fig. 2a, b).

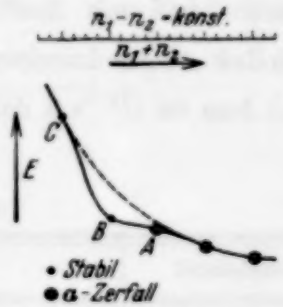


Fig. 3. Schnitt der Energiefläche in der α-Zerfallrichtung.

In Fig. 3 ist der Schnitt von der Kernenergiefläche an einer solchen Stelle in der Richtung vom α-Zerfall schematisch wieder gegeben. Man sieht sofort, daß für den Kern (*A*), der rechts von der Potential-„Rinne" liegt, die Energiebilanz für α-Zerfall besonders günstig sein wird, dagegen für den Kern, der in der „Rinne" selbst liegt (*B*), oder sogar an der linken Seite (*C*) wird der α-Zerfall unmöglich sein oder jedenfalls mit viel kleinerer Energielieferung stattfinden. Aus Fig. 2a, b kann man auch sehen, daß für die Kerne Th A, Ra A und Ac A einerseits und Po andererseits die Energieverhältnisse weniger günstig sind, weil die „Rinne" an diesen Stellen ihren Verlauf ändert und parallel zur α-Zerfallsrichtung läuft. Die besonders kleinen Zerfallsenergien von Urelementen von radioaktiven Familien Th, U und Po sind, von diesem Standpunkt aus, leicht zu verstehen, da diese Kerne gerade am Boden der in diesem Gebiet wieder steigenden „Rinne" liegen.

Es ist noch zu bemerken, daß der α-Zerfall von Samariumkernen, der schon in einem im allgemeinen stabilen Gebiet liegt, vielleicht auch mit Hilfe der durch die „Rinne" verursachten Anomalie zu erklären ist.

§ 4. Fragt man nach dem physikalischen Grund für die obenbesprochenen periodischen Eigenschaften im Kernbau, die schon früher von verschiedenen Verfassern betont wurden[1]), so kann man zwei verschiedene Erklärungen vorschlagen. Erstens kann man sagen, daß die Biegungen der „Rinne" durch die Bildung von geschlossenen Neutronenschalen im Kern verursacht sind. Eine zweite, mehr hypothetische Möglichkeit besteht darin, daß diese Biegungen an solchen Stellen liegen, wo die neuen negativen Protonen in der Kernstruktur auftreffen[2]).

Kopenhagen, Institut für theoretische Physik, 10. Mai 1934.

---

[1]) G. Beck, ZS. f. Phys. **47**, 407, 1928; **50**, 548, 1928; A. Landé, Phys. Rev. (2) **43**, 620, u. 624, 1933. — [2]) G. Gamow, Phys. Rev. (im Druck).

Wellenlängen und Terme des Fluorspektrums F V.

Von **Bengt Edlén** in Uppsala.

(Eingegangen am 18. Mai 1934.)

Bei der Analyse von F V wurden etwa 90 Dublett- und etwa 40 Quartettlinien identifiziert, und zwar hauptsächlich im extremen Ultraviolett. Dadurch wurden 58 Dublett- und 24 Quartetterme festgelegt.

Die vorliegenden Ergebnisse wurden anläßlich der in einer vor kurzem erschienenen Veröffentlichung über die Spektren F VII und F VI erwähnten[1]) Untersuchung der Funkenspektren von Fluor erhalten. Das Spektrum F V wurde in Anlehnung an das ausführlich bekannte O IV-Spektrum[2]) analysiert und besitzt in jeder Hinsicht ausgeprägte Analogie mit diesem. Es tritt durchschnittlich weniger intensiv hervor als O IV; Terme mit höheren Grenzen geben jedoch in F V relativ intensivere Kombinationen als in O IV. Die Kombination $2\,p'\,{}^2S_1 - \overline{3\,s'}\,{}^2P_{12}$ tritt in F V im Vergleich zu O IV mit unwahrscheinlich hoher Intensität auf, und es läßt sich daher vermuten, daß sie mit einer anderen Linie zusammenfällt. Nach der Entdeckung von $3\,s''\,{}^2P$ und $\overline{3\,s''}\,{}^2D$ in F V ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, daß der früher als $3\,s''\,{}^2P$ bezeichnete Term in O IV eigentlich $\overline{3\,s''}\,{}^2$D ist und daß der Term $3\,s''\,{}^2P$ in O IV nicht hervortritt.

Tabelle 1. F V. Dublettlinien.

I	λ_{Luft}	ν	Kombination	I	λ_{Vac}	ν	Kombination
1	2703,96	36 971,9	$3p\ {}^2P_2 - 3d\ {}^2D_3$	6	465,374	214 880,9	$P_1 - P_1$
1	2693,98	37 108,8	$P_1 - D_2$	5	464,370	215 345,5	$P_1 - P_2$
1	2461,33	40 616,2	$3s\ {}^2S_1 - 3p\ {}^2P_1$	2	242,439	412 475	$2p'\ {}^2D_2 - 3p\ {}^2P_1$
2	2450,63	40 793,5	$S_1 - P_2$	3	242,324	412 671	$D_3 - P_2$
	λ_{Vac}			1	235,840	424 016	$2p'\ {}^2P_{21} - 3s'\,{}^2P_{21}$
				2-	226,608	441 291	$2p'\ {}^2S_1 - 3s'\ {}^2P_1$
0d	1088,41	91 877,1	$2p'\ {}^2P_2 - 2p''\,{}^2D_3$	2	226,341	441 811	$S_1 - P_2$
1d	757,08	132 086,4	$2p'\ {}^2P_2 - 2p''\ {}^2P_2$	00	223,999	446 431	$2p''\,{}^2D_3 - \overline{3p'}\ {}^2P_2$
0d	667,23	149 873,4	$2p'\ {}^2S_1 - 2p''\ {}^2P_2$	00	218,052	458 606	$2p''\ {}^2P_1 - 3s''\ {}^2P_1$
4d	657,335	152 129,4	$2p\ {}^2P_2 - 2p'\ {}^2D_3$	0	217,893	458 941	$P_2 - P_2$
1d	657,220	152 156,1	$P_2 - D_2$	0	215,676	463 658	$2p''\,{}^2P - \overline{3s''}\ {}^2D$
3d	654,034	152 897,2	$P_1 - D_2$	3	206,594	484 041	$2p'\ {}^2P_2 - 3d'\ {}^2D_3$
1	647,879	154 349,8	$2p'\,{}^2D_3 - 2p''\,{}^2D_3$	2	206,430	484 426	$P_1 - D_2$
0	647,771	154 375,5	$D_2 - D_2$	3	205,778	485 961	$2p'\ {}^2D_2 - 3s'\ {}^2P_1$
1	514,087	194 519,6	$2p'\,{}^2D_2 - 2p''\ {}^2P_1$	4	205,552	486 495	$D_3 - P_2$
2	513,975	194 562,0	$D_3 - P_2$	1	200,861	497 857	$2p'\ {}^2P_1 - \overline{3s'}\,{}^2P_{12}$
4	508,079	196 819,8	$2p\ {}^2P_2 - 2p'\ {}^2S_1$	0	200,335	499 164	$2p''\,{}^2D_3 - 3s''\,{}^2P_2$
3	506,163	197 564,8	$P_1 - S_1$	00	198,765	503 107	$2p'\ {}^2P_2 - 3d'\ {}^2P_2$
5	466,995	214 135,1	$2p\ {}^2P_2 - 2p'\ {}^2P_1$	1 b	198,476	503 839	$2p''\,{}^2D - \overline{3s''}\ {}^2D$
7	465,978	214 602,4	$P_2 - P_2$				

[1]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **89**, 179, 1934. — [2]) B. Edlén, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsaliensis **9**, Nr. 6, 1934.

I	λ_{Vac}	ν	Kombination	I	λ_{Vac}	ν	Kombination
0	197,780	505 612	$2p''\ ^2P_2 - 3d''\ ^2D_3$	1 d	157,515	634 860	$2p'\ ^2D - \overline{3d'}\ ^2D$
00	197,615	506 034	$P_1 - D_2$	2	152,563	655 467	$2p\ ^2P_2 - 3p'\ ^2P_1$
[3]	194,108	515 177	$2p'\ ^2S_1 - \overline{3s'}\ ^2P_{12}$	4	152,511	655 690	$P_2 - P_2$
4	191,973	520 907	$2p'\ ^2S_1 - 3d'\ ^2P_2$	3	152,391	656 207	$P_1 - P_1$
3	191,892	521 126	$S_1 - P_1$	2	152,339	656 431	$P_1 - P_2$
7	190,839	524 002	$2p\ ^2P_2 - 3s\ ^2S_1$	1	148,108	675 183	$2p\ ^2P_2 - 3p'\ ^2D_2$
6	190,571	524 739	$P_1 - S_1$	5	148,002	675 667	$P_2 - D_3$
2-	189,943	526 474	$2p''\ ^2P - \overline{3d''}\ ^2D$	4	147,946	675 922	$P_1 - D_2$
0	183,208	545 828	$2p''\ ^2D_3 - 3d''\ ^2D_3$	3	145,547	687 063	$2p\ ^2P_2 - 3p'\ ^2S_1$
3	183,016	546 400	$2p'\ ^2D_2 - 3d'\ ^2D_2$	2	145,392	687 796	$P_1 - S_1$
4	182,979	546 511	$D_3 - D_3$	1 d	145,177	688 814	$2p'\ ^2D_3 - 4d'\ ^2D_3$
3	178,612	559 873	$2p'\ ^2D - \overline{3s'}\ ^2P$	0+	143,965	694 613	$2p'\ ^2D_2 - 4d'\ ^2F_3$
4	178,590	559 942	$2p'\ ^2D_2 - 3d'\ ^2F_3$	1	143,897	694 942	$D_3 - F_4$
5	178,434	560 431	$D_3 - F_4$	1	140,414	712 180	$2p\ ^2P_2 - 4s\ ^2S_1$
0	176,472	566 662	$2p''\ ^2D - \overline{3d''}\ ^2D$	0	140,266	712 931	$P_1 - S_1$
4	174,698	572 416	$2p'\ ^2P_2 - \overline{3d'}\ ^2D_3$	5	134,539	743 279	$2p\ ^2P_2 - 4d\ ^2D_3$
3	174,568	572 843	$P_1 - D_2$	4	134,407	744 009	$P_1 - D_2$
3-	174,513	573 023	$2p'\ ^2D_2 - 4p\ ^2P_1?$	1	133,208	750 706	$2p\ ^2P_2 - \overline{3p'}\ ^2D_3$
3	174,490	573 099	$D_3 - P_2?$	0	133,082	751 416	$P_1 - D_2$
1	173,020	577 968	$2p'\ ^2P_2 - \overline{3d'}\ ^2P$	2	132,819	752 904	$2p\ ^2P_2 - \overline{3p'}\ ^2P_2$
1	167,858	595 742	$2p'\ ^2S_1 - \overline{3d'}\ ^2P$	1 d	132,699	753 585	$P_1 - P_{12}$
10	166,177	601 768	$2p\ ^2P_2 - 3d\ ^2D_3$	0	131,638	759 659	$2p\ ^2P_2 - \overline{3p'}\ ^2S_1$
9	165,983	602 471	$P_1 - D_2$	0-	131,516	760 364	$P_1 - S_1$
0	159,658	626 339	$2p'\ ^2P_2 - 4d'\ ^2D_3$	1	123,774	807 924	$2p\ ^2P_2 - 5d\ ^2D_3$
00	159,558	626 731	$P_1 - D_2$	0	123,665	808 636	$P_1 - D_2$
4	158,537	630 768	$2p'\ ^2D - \overline{3d'}\ ^2F$	0+	120,032	833 111	$2p\ ^2P_2 - 4p'\ ^2D_3$
				0	119,986	833 431	$P_1 - D_2$

Tabelle 2. F V, Quartettlinien.

I	λ_{Vac}	ν	Kombination	I	λ_{Vac}	ν	Kombination
3+	526,298	190 006,4	$2p'\ ^4{}_3P - 2p''\ ^4S_2$	4	162,270	616 257	$2p'\ ^4P_3 - 3d'\ ^4P_3$
3	525,292	190 370,3	$^2P - S_2$	3	162,215	616 466	$P_3 - P_2$
2	524,597	190 622,5	$^1P - S_2$	3	162,172	616 629	$P_2 - P_3$
				2	162,121	616 823	$P_2 - P_2$
0	188,834	529 566	$2p''\ ^4S_2 - 3s''\ ^4P_1$	3	162,082	616 972	$P_2 - P_1$
1	188,758	529 779	$S_2 - P_2$	3	162,053	617 082	$P_1 - P_2$
2	188,656	530 065	$S_2 - P_3$	2	162,013	617 234	$P_1 - P_1$
4	187,008	534 736	$2p'\ ^4P_3 - 3s'\ ^4P_2$	0b	136,955	730 167	$2p'\ ^4P_{32} - 3p''\ ^4D_{32}$
4	186,968	534 851	$P_2 - P_1$	3	136,902	730 450	$P_{321} - D_{432}$
3	186,879	535 106	$P_{12} - P_{12}$				
5	186,842	535 212	$P_3 - P_3$	0	135,692	736 963	$2p'\ ^4P_3 - 3p''\ ^4P_3$
4	186,788	535 366	$P_1 - P_2$	00	135,621	737 349	$P_{21} - P_{32}$
4	186,715	535 576	$P_2 - P_3$				
				1	133,662	748 156	$2p'\ ^4P_3 - 3p''\ ^4S_2$
2	171,302	583 764	$2p''\ ^4S_2 - 3d''\ ^4P_3$	0	133,599	748 509	$P_2 - S_2$
1	171,241	583 972	$S_2 - P_2$				
0	171,214	584 064	$S_2 - P_1$	3	132,511	754 654	$2p'\ ^4P_3 - 4d'\ ^4D_4$
				3	132,484	754 808	$P_2 - D_{23}$
2	163,596	611 262	$2p'\ ^4P_3 - 3d'\ ^4D_3$	2	132,453	754 985	$P_1 - D_{12}$
5	163,558	611 404	$P_3 - D_4$				
4	163,501	611 617	$P_2 - D_3$	1	132,310	755 801	$2p'\ ^4P_3 - 4d'\ ^4P_3$
3	163,456	611 785	$P_1 - D_{12}$	0	132,207	756 390	$P - P$

Tabelle 3. F V. Dubletterme.

$2p\ ^2P_1$	921 449	745	$2p'\ ^2S_1$	723 884		$2p''\ ^2P_1$	574 032	19
$^2P_2$	920 704		$^2P_1$	706 568	466	$^2P_2$	574 013	
			$^2P_2$	706 102		$^2D_2$	614 176	− 49
			$^2D_2$	768 552	− 23	$^2D_3$	614 225	
			$^2D_3$	768 575				

Grenze: $2s^2\ ^1S_0$ (= 0)

	ν		n^*		ν		n^*
$3s\ ^2S_1$	396 702		2,6297	$3d\ ^2D_2$	318 977	40	
$4s\ ^2S_1$	208 524		3,6271	$^2D_3$	318 937		2,9328
				$4d\ ^2D_2$	177 440	15	
$3p\ ^2P_1$	356 086	177		$^2D_3$	177 425		3,9322
$^2P_2$	355 909		2,7763	$5d\ ^2D_3$	112 780		4,9320
$4p\ ^2P_1$	195 529	53					
$^2P_2$	195 476		3,7462				

Grenze: $2s\,2p\ ^3P_2$ (− 97251); $^3P_1$ (− 96679).

$3s'\ ^2P_1$	282 593	520		$3d'\ ^2P_1$	202 758	− 219	
$^2P_2$	282 073		2,6893	$^2P_2$	202 977		3,0228
				$^2D_2$	222 142	81	
$3p'\ ^2S_1$	233 646		2,8793	$^2D_3$	222 061		2,9311
$^2P_1$	265 242	228		$^2F_3$	208 610	466	
$^2P_2$	265 014		2,7519	$^2F_4$	208 144		2,9972
$^2D_2$	245 527	490		$4d'\ ^2D_2$	79 837	74	
$^2D_3$	245 037		2,8310	$^2D_3$	79 763		3,9367
$4p'\ ^2D_2$	88 018	425		$^2F_3$	73 939	306	
$^2D_3$	87 593		3,8525	$^2F_4$	73 633		4,0067

Grenze: $2s\,2p\ ^1P_1$ (− 186845).

$\overline{3s'}\ ^2P_{12}$	208 707		2,6335	$\overline{3d'}\ ^2P_{12}$	128 142		2,9512
			2,8081	$^2D_2$	133 725	39	
$\overline{3p'}\ ^2S_1$	161 045			$^2D_3$	133 686		2,9255
$^2P_1$	167 896			$^2F_{34}$	137 800		2,9069
$^2P_2$	167 800	96	2,7813				
$^2D_2$	170 033						
$^2D_3$	169 998	35	2,7727				

Grenze: $2p^2\ ^3P_2$ (− 251 964); $^3P_1$ (− 251453).

$3s''\ ^2P_1$	115 426	358		$3d''\ ^2D_2$	67 998	− 403	
$^2P_2$	115 068		2,7339	$^2D_3$	68 401		2,9263
				$^2F_4$	71 431		2,9126

Grenze: $2p^2\ ^1D_2$ (− 274 595).

$\overline{3s''}\ ^2D$	110 365	2,6695	$\overline{3d''}\ ^2D$	47 546		2,9182

Tabelle 4. F V, Quartetterme.

$2p'\ {}^4P_1$	836 565			$2p''\ {}^4S_2$	645 943	
$\quad {}^4P_2$	836 313	252				
$\quad {}^4P_3$	835 949	364				

Grenze: $2s\,2p\ {}^3P_2$ (— 97 251); ${}^3P_1$ (— 96 679); ${}^3P_0$ (— 96 419).

	ν		n^*		ν		n^*
$3s'\ {}^4P_1$	301 462			$3d'\ {}^4P_1$	219 341		
$\quad {}^4P_2$	301 204	258		$\quad {}^4P_2$	219 483	— 142	
$\quad {}^4P_3$	300 737	467	2,6255	$\quad {}^4P_3$	219 692	— 209	2,9421
				$\quad {}^4D_{12}$	224 780		
				$\quad {}^4D_3$	224 696	84	
				$\quad {}^4D_4$	224 545	151	2,9198
				$4d'\ {}^4P_3$	80 148		3,9325
				$\quad {}^4D_4$	81 295		3,9198

Grenze: $2p^2\ {}^3P_2$ (— 251 964); ${}^3P_1$ (— 251 453); ${}^3P_0$ (— 251 165).

$3s''\ {}^4P_1$	116 377			$3d''\ {}^4P_1$	61 879		
$\quad {}^4P_2$	116 164	213		$\quad {}^4P_2$	61 971	— 92	
$\quad {}^4P_3$	115 878	286	2,7309	$\quad {}^4P_3$	62 179	— 208	2,9551
$3p''\ {}^4S_2$	87 793		2,8416				
$\quad {}^4P_3$	98 986		2,7959				
$\quad {}^4D_4$	105 499		2,7703				

Die absoluten Werte der Dubletterme werden von der $nd\,{}^2D$-Reihe ($n = 3, 4, 5$) angegeben und die der Quartetterme werden mit etwas geringerer Sicherheit von $nd'\,{}^4D$ ($n = 3, 4$) bestimmt. Im Einklang mit den Verhältnissen in den homologen Spektren wurden auch hier keine Interkombinationen beobachtet. Das Ionisationspotential für das Spektrum F V ist $921\,449 \cdot 1{,}2336 \cdot 10^{-4} = 113{,}670$ Volt.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, im Mai 1934.

Über eine Brückenmethode zur Bestimmung des Koppelungskoeffizienten eines Transformators mit Luftkern.

Von **L. M. Chatterjee** in Patna (Indien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. März 1934.)

G. Carey Foster[1]) gab eine Methode zur Bestimmung des Verhältnisses einer Gegeninduktion und einer Kapazität durch Widerstände unter Verwendung von Gleichstrom und einem ballistischen Galvanometer an. Mit Wechselstrom arbeitete die Methode unbefriedigend, bis Heydweiller[2]) einen weiteren, mit dem Kondensator in Serie geschalteten Widerstand einführte. A. Campbell[3]) zeigte dann, daß die Methode von Carey Foster eine der besten zur Bestimmung von Kapazität und Äquivalentserienwiderstand eines Kondensators ist, wenn man ein Gegeninduktionsnormal verwendet. So wurde hieraus dadurch, daß Heydweiller dem Kapazitätszweig der Brücke einen Widerstand hinzufügte, eine Methode zur Bestimmung der Kapazitäten von Kondensatoren. Ziel der vorliegenden Arbeit ist zu zeigen, wie diese Heydweillersche Modifikation einer Carey Fosterschen Brücke durch eine passende Anordnung direkt den Koppelungskoeffizienten eines Transformators mit Luftkern liefern kann.

Damit bei Wechselstromvorgängen Energie von einem Kreis auf einen zweiten übertragen werden kann, müssen die Kreise gekoppelt sein. Die Fähigkeit eines Kreises, auf einen benachbarten Kreis oder Leitungszweig Energie zu übertragen, kann durch den Koppelungskoeffizienten K ausgedrückt werden. Im Falle eines Transformators mit Luftkern beträgt die magnetische Koppelung $K = M/\sqrt{L_1 L_2}$, wo L_1 den Selbstinduktionskoeffizienten des einen Zweiges, L_2 den des anderen Zweiges und M den Koeffizienten der Gegeninduktion bedeuten.

Eine Methode zur Bestimmung des Koppelungskoeffizienten und eine brauchbare Formel dazu sind von mir in einer Arbeit[4]): „Über eine Methode zur Bestimmung des Koeffizienten der als Selbstinduktion gemessenen Gegeninduktion" gegeben worden. Die Methode beruhte auf der zuerst von Maxwell[5]) hervorgehobenen Erscheinung, daß die Induktivität der

---

[1]) G. Carey Foster, Proc. Phys. Soc. **8**, 137, 1887. — [2]) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **53**, 499, 1894. — [3]) A. Campbell, Phil. Mag. **19**, 503, 1910. — [4]) L. M. Chatterjee, Phys. ZS. **34**, 711, 1933. — [5]) J. C. Maxwell, Phil. Trans. Roy. Soc. **155**, 459, 1865.

Primärspule einer Gegeninduktion kleiner wird, wenn man die Sekundärspule kurzschließt. Bei dem vorliegenden Verfahren wurde die Heydweillersche Modifikation der Carey Fosterschen Brücke zur Auffindung des magnetischen Koppelungskoeffizienten benutzt.

Die Anordnung des Apparates und die Verbindung der verschiedenen Teile geht aus der Fig. 1 hervor. L_1 und L_2 sind die Selbstinduktionen der beiden Spulen, deren Gegeninduktion M ist. P, R, S_1 sind drei selbstinduktionslose Widerstandskästen; l ist eine Hilfsselbstinduktion, deren Einschaltung notwendig wird, wenn M größer ist als L_1 oder L_2, wie aus

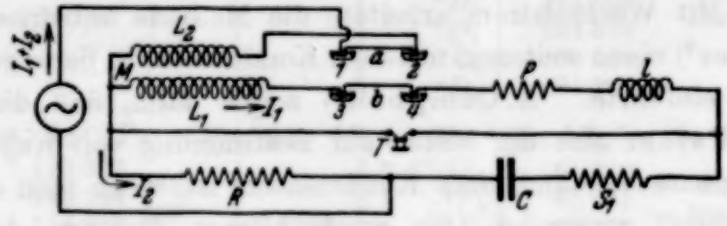


Fig. 1.

der unten entwickelten Theorie hervorgeht. Als Anzeigeinstrument dient das Telephon T; C ist ein guter Glimmerkondensator. 1, 2, 3 und 4 sind vier Schälchen, die aus einem dicken Hartgummiblock hergestellt wurden; sie waren mit sauberem Quecksilber gefüllt. Die Linien a und b stellen zwei ⌐¬-förmige Verbindungsstücke aus Kupfer dar mit rechtwinklig angesetzten Schenkeln an den Enden; diese letzteren sind gut amalgamiert, um guten elektrischen Kontakt mit dem Quecksilber zu gewährleisten. Die Enden der Verbindungsdrähte von den Spulen und Widerständen sind ebenfalls amalgamiert und tauchen dauernd wie angegeben in die betreffenden Quecksilbernäpfchen. Durch die beiden Verbindungsstücke können die Näpfchen 1 und 2, 3 und 4, oder 1 und 3, 2 und 4 je nach Bedarf verbunden werden; auf diese Weise kann die Lage der Primär- und Sekundärspule des Transformators leicht im Brückenkreis ausgetauscht werden. Die Stromverteilung in den verschiedenen Zweigen ist in der Figur angedeutet; es ist klar, daß für Schweigen des Telephons, d. h. für Stromlosigkeit im Brückenzweig, die Bedingungen

$$I_1\{P' + i\omega(L_1 + l)\} - (I_1 + I_2)\, i\omega M = 0$$

und

$$I_1\left(S_1 - \frac{i}{\omega C}\right) - I_2 R = 0$$

gelten müssen, wo i wie üblich die geometrische Operation der positiven Drehung eines Vektors um $\pi/2$ bedeutet. P' ist der Gesamtwiderstand einschließlich des Widerstandes P der zusätzlichen Selbstinduktion l und dem der Spule L_1. $\omega = 2\pi \times$ Frequenz der Stromquelle.

Lösen wir diese Gleichungen auf, so erhalten wir

$$\frac{L_1 + l}{M} = \frac{S_1 + R}{R}, \tag{1}$$

$$M = C P' R. \tag{2}$$

Aus Gleichung (1) wird deutlich, daß man, um den Gleichgewichtszustand erreichen zu können, die Selbstinduktion l einschalten muß, wenn L_1 für sich allein nicht größer als M ist.

Dann werden die Lagen von L_1 und L_2 durch Verbindung von 1 mit 3 und 2 mit 4 ausgewechselt, während alle übrigen Kontakte unverändert bleiben. P' und R bleiben dieselben wie oben, da die Widerstände der beiden Spulen L_1 und L_2 vorher einander gleich gemacht waren. Es wird ein neuer Gleichgewichtszustand durch Ersetzen des Widerstandes S_1 durch S_2 erreicht. Dann gilt

$$\frac{L_2 + l}{M} = \frac{S_2 + R}{R}. \tag{3}$$

Aus (1) und (3) folgt

$$\frac{(L_1 + l)(L_2 + l)}{M^2} = \frac{(S_1 + R)(S_2 + R)}{R^2}$$

oder

$$\frac{L_1 L_2}{M^2} = \frac{(S_1 + R)(S_2 + R)}{R^2} - \frac{l(L_1 + L_2) + l^2}{M^2}$$

$$= \frac{(S_1 + R)(S_2 + R)}{R^2} - \frac{l}{M}\left\{\frac{(L_1 + l) + (L_2 + l) - l}{M}\right\}.$$

Ersetzen wir $\frac{L_1 + l}{M}$ durch $\frac{S_1 + R}{R}$ und $\frac{L_2 + l}{M}$ durch $\frac{S_2 + R}{R}$, so haben wir

$$\frac{L_1 L_2}{M^2} = \frac{(S_1 + R)(S_2 + R)}{R^2} - \frac{l}{M R}\left(S_1 + S_2 + 2R - \frac{l R}{M}\right).$$

Nach (2) setzen wir $M = C P' R$; dann wird aus dem zweiten Glied rechts

$$\frac{l}{C P' R^2}\left(S_1 + S_2 + 2R - \frac{l}{C P'}\right).$$

Also ist

$$K = \frac{M}{\sqrt{L_1 L_2}} = \frac{R}{\sqrt{(S_1 + R)(S_2 + R, - \frac{l}{C P'}\left(S_1 + S_2 + 2R - \frac{l}{C P'}\right)}}.$$

Für schwache Koppelung, wenn die zusätzliche Selbstinduktion l nicht nötig ist, d. h. wenn L_1 oder L_2 größer als M ist, gilt einfach

$$K = \frac{R}{\sqrt{(S_1 + R)(S_2 + R)}}.$$

Der auf diese Weise ermittelte Wert für K bei Tonfrequenzen unter Verwendung des Röhrengenerators als Wechselstromquelle hat sich in guter Übereinstimmung mit dem nach der oben erwähnten Kurzschlußmethode ermittelten ergeben.

Patna (Indien), Physics Laboratory, Science College.

Zur Kristallplastizität. I.

Tieftemperaturplastizität und Beckersche Formel.

Von **E. Orowan** in Budapest.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1934.)

Die Formel von R. Becker für die Fließgeschwindigkeit von Kristallen liefert eine Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze, die mit den Messungen an Zink- und Cadmiumkristallen bis hinunter zu den tiefsten Temperaturen in quantitativer Übereinstimmung ist. Die auf Griffith zurückgehende Erklärung der niedrigen technischen Schubfestigkeit durch die Wirkung kleiner Materialfehler und die Beckersche thermische Auffassung des plastischen Fließens ergänzen sich gegenseitig; die Kristallplastizität entsteht wesentlich durch das Zusammenwirken von Materialfehlern und thermischen Spannungsschwankungen.

1. Die Beckersche Formel und die Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität.

Nach einem von R. Becker entwickelten Ansatz[1]) wird die Fließgeschwindigkeit u eines sich durch Gleitung deformierenden Kristalls dargestellt durch

$$u = C \cdot e^{-\frac{V(S-s)^2}{2GkT}}. \qquad (1)$$

Hierin haben e, k und T ihre übliche Bedeutung; G ist der Schubelastizitätsmodul, S die „theoretische Schubfestigkeit“[2]) des in Betätigung befindlichen Gleitsystems (bei Abwesenheit der Temperaturbewegung) und s die in die Gleitrichtung fallende Komponente der von der Belastung in der Gleitebene hervorgerufenen Schubspannung.

Diese Formel ist aus folgender Auffassung des plastischen Gleitens hervorgegangen. Damit eine Gleitebene anspringen kann, muß die in die Gleitrichtung fallende Komponente der Schubspannung wenigstens an einer Stelle die theoretische Schubfestigkeit S erreichen; an dieser Stelle kommt dann eine *lokale Gleitung*[3]) zustande, die, wenn sie einen hinreichend großen Bereich umfaßt, durch elastische Kopplung mit den benachbarten Teilen die ganze Gleitebene mitreißen und damit eine von außen wahrnehmbare Gleitung verursachen kann. Ist die von der Belastung an der betreffenden Stelle hervorgerufene, der Gleitrichtung parallele Schubspannungskomponente s ($s < S$), so stellt die Exponentialfunktion in (1) die relative Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß die Spannung s

[1]) R. Becker, Phys. ZS. **26**, 919, 1925; ZS. f. techn. Phys. **7**, 547, 1926. — [2]) Vgl. z. B. die Mitteilung von M. Polanyi in diesem Heft der ZS. f. Phys. — [3]) Dieser Ausdruck wird im folgenden in einem anderen Sinne gebraucht als bei W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 135, 1932.

in einem hinreichend großen Bereich V von thermischen Spannungsschwankungen zur theoretischen Schubfestigkeit S ergänzt wird. Nimmt man nun weiter an, daß jeder derartige Vorgang den gleichen mittleren Beitrag (unabhängig von Temperatur und Schubspannung s) zur Abgleitung liefert, so erhält man für die Gleitgeschwindigkeit u die Formel (1), in der C eine Konstante bedeutet. (Unter „Gleitgeschwindigkeit" soll die zeitliche Ableitung der Abgleitung, also der Relativverschiebung zweier im Abstand 1 voneinander befindlicher Gleitebenen, verstanden werden.)

Nach (1) müßte man für die Gleitgeschwindigkeit eine sehr starke, mit den chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten zu vergleichende Temperaturabhängigkeit erwarten. Diese zunächst überraschende Folgerung wurde durch mehrere Untersuchungen bestätigt[1]); bei ihrer weiteren Verfolgung ist die merkwürdige Tieftemperaturplastizität der Metalle entdeckt worden[2]), die bis jetzt als nicht vereinbar mit der Beckerschen Auffassung angesehen wurde; es herrschte die Meinung, daß diese bzw. die Formel (1) die Unmöglichkeit jeder plastischen Deformation bei hinreichend tiefen Temperaturen verlangen würde.

In dieser Mitteilung soll nun darauf hingewiesen werden, daß die Beckersche Formel wohl für die *Gleitgeschwindigkeit*, nicht aber für die *Streckgrenze* jene exponentielle Temperaturabhängigkeit ergibt; für die Streckgrenze führt sie vielmehr (nach Hinzuziehen einer naheliegenden Annahme) zu einer Temperaturabhängigkeit [Gleichung (6)], die mit der Beobachtung quantitativ übereinstimmt. — Gleichzeitig soll darauf hingewiesen werden, daß die Erscheinungen der Kristallplastizität weder durch thermische Spannungsschwankungen, noch durch die lokale spannungserhöhende Wirkung (Kerbwirkung) von Materialfehlern *allein* erklärt werden können; beide Faktoren spielen eine wesentliche Rolle. Insbesondere kann man aus der Beckerschen Formel selbst unter Berücksichtigung der Fließgeschwindigkeitsmessungen von Becker und Boas[1]) unmittelbar ablesen, daß Materialfehler an der Kristallplastizität maßgebend beteiligt sein müssen.

2. *Berücksichtigung der Kerbwirkung von Materialfehlern.*

R. Becker[1]) zeigte, wie man das Verhältnis

$$\frac{S}{s} = p \qquad (2)$$

[1]) R. Becker, Phys. ZS. **26**, 919, 1925; R. Becker u. W. Boas, Metallwirtschaft 1929, S. 317. — [2]) M. Polanyi u. E. Schmid, Naturwissensch. **17**, 301, 1929; M. Polanyi, Metallwirtschaft **9**, Heft 26, 1930; W. Boas u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **57**, 575, 1929; **61**, 767, 1930.

aus Fließgeschwindigkeitsmessungen bestimmen kann; bei Wolfram und bei technischem Kupferdraht ergab sich p zu etwa 2,5. Trotz mancher Unsicherheiten (vgl. *3.*) dürfte dieser Wert der Größenordnung nach zutreffen.

Andererseits weiß man, daß zwischen theoretischer und technischer Schubfestigkeit, ebenso wie zwischen theoretischer und technischer Reißfestigkeit, eine größenordnungsmäßige Diskrepanz besteht[1]); in beiden Fällen ist der theoretische Festigkeitswert um 2 bis 4 Zehnerpotenzen größer als der wirklich beobachtete technische. Daraus folgt, daß die Größe s in (1), die wegen des erwähnten Wertes von p die Größenordnung der theoretischen Festigkeit S hat, nicht mit der üblichen, aus Belastung, Querschnitt und den Richtungskosinussen von Gleitfläche und Gleitrichtung berechneten *makroskopischen Schubspannung* σ identisch sein kann.

Es ist nun sehr naheliegend, die Größe s mit jener *mikroskopischen Schubspannung* zu identifizieren, die in der Nähe der kerbwirksamsten Fehlstellen herrscht und die die makroskopische Spannung um mehrere Zehnerpotenzen übertreffen kann. Diese Fehlstellen brauchen nicht Hohlräume oder Risse zu sein, bei denen der Zusammenhang zwischen den beiden Ufern unterbrochen ist; es genügt z. B., wenn beide Ufer gegeneinander in tangentialer Richtung um eine oder mehrere Gitterteilungen *versetzt* sind, wie es offenbar bei der in *I.* erwähnten lokalen Gleitung der Fall ist. Die plastizitätsfördernde Wirkung solcher „*Versetzungen*" wurde von Polanyi schon vor Jahren erkannt (vgl. die eingehende Erörterung ihrer Wirksamkeit in der Arbeit von Polanyi in diesem Heft). — Alle Materialfehler (Griffithsche Risse, Polanyische Versetzungen und sonstige Inhomogenitäten), die zu lokalen Spannungserhöhungen Anlaß geben können, sollen im folgenden *Kerbstellen* genannt werden.

Wir gelangen damit zur folgenden Vorstellung. In der Nähe von Kerbstellen ist die mikroskopische Schubspannung gegenüber der makroskopischen σ erhöht; an den *wirksamsten* Kerbstellen hat sie den Wert

$$s = q \cdot \sigma, \tag{3}$$

wo der *Kerbwirkungsfaktor* q sehr viel größer als 1 ist. Eine Gleitung kann praktisch nur an den Stellen mit dem höchsten Kerbwirkungsfaktor einsetzen; sie findet statt, wenn die hier herrschende mikroskopische Schubspannung s von thermischen Spannungsschwankungen zu S ergänzt wird. Aus (2) und (3) ergibt sich

$$S = p \cdot q \cdot \sigma; \tag{4}$$

[1]) Vgl. z. B. A. Smekal in Auerbach-Hort, Handb. d. phys. u. techn. Mech. IV, 2.

da der „thermische Faktor" $p \approx 2{,}5$, $p \cdot q$ aber 10^2 bis 10^4 ist, muß die Diskrepanz zwischen theoretischer und technischer Schubfestigkeit zum größten Teil von der Wirkung der Kerbstellen herrühren. Trotzdem dürften gerade die charakteristischsten Züge der Kristallplastizität den Beckerschen Spannungsschwankungen zuzuschreiben sein, wie es besonders im anschließenden dritten Teil dieser Arbeit (im folgenden als „Z. K. III" zitiert) gezeigt werden soll.

3. *Der Zusammenhang zwischen Gleitgeschwindigkeit und Streckgrenze.*

Aus den in „Z. K. III" beschriebenen Versuchen folgt, daß die in *1.* angeführte Vorstellung über den Mechanismus des plastischen Gleitens noch wesentlicher Ergänzungen bedarf, damit sie den Erfahrungstatsachen gerecht werden kann. Ohne hierauf näher einzugehen, soll zunächst gezeigt werden, daß *die Beckersche Formel mit den vorliegenden Tieftemperaturversuchen in quantitativer Übereinstimmung ist.* Diese Tieftemperaturversuche beziehen sich nicht auf die *Fließgeschwindigkeit*, sondern auf die *Streckgrenze* bzw. auf die ihr entsprechende orientierungsunabhängige Größe, die *kritische Schubspannung*; diese muß man also vor allem mit der Formel (1) in Zusammenhang bringen.

Die kritische Schubspannung kann als diejenige Schubspannung definiert werden, bei deren Erreichen im Gleitsystem die Gleitgeschwindigkeit plötzlich rasch anwächst, während sie kurz vorher unmerklich klein war. Dieses Ansteigen der Gleitgeschwindigkeit beim Überschreiten der Streckgrenze ist oft so rapide, daß bei einer um wenige Prozente kleineren Spannung die Dehnung kaum mehr nachzuweisen ist; zu einer wenig höheren Spannung würde aber schon eine so hohe Deformationsgeschwindigkeit gehören, daß die üblichen Dehnungsapparate sie nicht erzeugen können. Man kann also die kritische Schubspannung auch als diejenige Schubspannung (im Gleitsystem) definieren, bei der die Gleitgeschwindigkeit *irgendeinen bestimmten* durch die üblichen Versuchseinrichtungen *erreichbaren* und *feststellbaren* Wert besitzt; in diesem Geschwindigkeitsbereich schwankt ja die entsprechende Spannung nur wenig.

Die Existenz der Streckgrenze einerseits, ihre Unschärfe andererseits läßt sich aus der Beckerschen Formel unmittelbar ablesen. Der gesamte Exponent ergab sich bei den erwähnten Versuchen von Becker bzw. von Becker und Boas zu etwa 30; nehmen wir für den thermischen Faktor p den Wert 2,5 an, so sinkt die Gleitgeschwindigkeit bei einer 10%igen Spannungsabnahme auf $^1/_{60}$, bei einer 20%igen sogar unter $^1/_{5000}$.

Erhöht man dagegen die Spannung um 10%, so steigt die Gleitgeschwindigkeit auf das Fünfzigfache.

Diese Zahlenverhältnisse entsprechen durchaus den Erfahrungstatsachen. So haben Boas und Schmid[1]) gefunden, daß die kritische Schubspannung von Cadmiumkristallen bei einer Erhöhung der Belastungsgeschwindigkeit auf das Hundertfache (entsprechend einer ungefähr verhundertfachten Dehnungsgeschwindigkeit) bei Zimmertemperatur von 60,1 g/mm² auf 68,6, also um 11,4% steigt. Das ist gerade derjenige Zuwachs, den nach dem eben Erwähnten die Beckersche Formel unter Benutzung der von Becker bzw. Becker und Boas an W und Cu gemessenen Werte des Exponenten und des Faktors p ergibt.

In der Wirklichkeit findet man oft (vgl. z. B. „Z. K. II", Fig. 2b), daß die plastische Deformation noch plötzlicher einsetzt, als man es auf Grund der Beckerschen Formel erwarten würde. Diese Erscheinung kann zweierlei Ursachen haben. Erstens greift, wie in „Z. K. III", 5. gezeigt wird, der Gleitvorgang von der ursprünglich angestoßenen Gleitebene zu den benachbarten über, so daß schließlich eine ganze „Gleitzone" in Bewegung kommt, unter entsprechender Vervielfachung der gesamten Gleitgeschwindigkeit. Zweitens werden bei Erhöhung der Belastung immer mehr Kerbstellen aktionsfähig und das Gleiten setzt an einer wachsenden Anzahl von Stellen ein, was ebenfalls ein besonders rasches Anwachsen der Gleitgeschwindigkeit zur Folge hat.

Diese Verhältnisse lassen erkennen, daß eine Formel von der Art der Beckerschen für die *makroskopische* Gleitgeschwindigkeit (also für die gesamte Gleitgeschwindigkeit aller im Kristall tätigen Gleitebenen bzw. Gleitzonen) nicht oder nur in besonderen Fällen gültig sein kann; sie kann sich nämlich nur auf die Gleitgeschwindigkeit einer Gleitebene oder einer Gleitzone von bestimmter Dicke beziehen, nicht aber auf *Anzahl* und *Dicke* der an der Erzeugung der makroskopischen Gleitgeschwindigkeit beteiligten Gleitzonen. Diese Größen dürften vielmehr in erster Linie durch die im Kristall vorhandenen Risse, Versetzungen usw. gegeben sein. Trotzdem ist der angenäherte Nachweis der Beckerschen Formel an der makroskopischen Gleitgeschwindigkeit nicht so unmöglich, wie er beim ersten Blick erscheint. Vor allem ist ja die *Streckgrenze* ziemlich unempfindlich gegen die „Realstruktur" des Kristalls, da die Beckersche exponentielle Abhängigkeit der Gleitgeschwindigkeit von der Schubspannung erdrückend stark ist gegenüber dem Einfluß einer Änderung der Gleitzonenzahl oder -dicke selbst um

[1]) W. Boas u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **61**, 767, 1930.

1 bis 2 Zehnerpotenzen (vgl. Fig. 1 und 2). Aber auch Gleitgeschwindigkeitsmessungen bei veränderlicher Spannung können die durch (1) dargestellte Abhängigkeit manchmal ziemlich unverzerrt wiedergeben. So ist bei einer Spannungsverminderung eine wesentliche Änderung der Zahl und der Dicke der einzelnen Gleitzonen nicht zu erwarten; ist also der *Spannungskoeffizient* der Gleitgeschwindigkeit bei *Erhöhung* und bei *Verminderung* der Spannung der *gleiche*, so sind wesentliche Abweichungen von der Beckerschen Formel nicht zu erwarten. Diese Bedingung war bei den Beckerschen Fließgeschwindigkeitsmessungen an Wolframkristallen tatsächlich erfüllt.

4. Die Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze nach der Beckerschen Formel.

Definiert man die kritische Schubspannung nach *3.* als die Schubspannung, bei der die Gleitgeschwindigkeit einen bestimmten bequem herstellbaren und feststellbaren Wert besitzt, so erhält man den Zusammenhang zwischen ihr und der Temperatur, indem man in der Beckerschen Formel die Gleitgeschwindigkeit u konstant hält. Unter der naheliegenden Voraussetzung, daß V ungefähr proportional G ist[1]), ergibt sich dann

$$(S - s)^2 = \text{konst} \cdot T, \tag{5}$$

oder

$$s = S - \text{konst} \cdot \sqrt{T}. \tag{5a}$$

Nun war $S = q \cdot p_\tau \sigma_\tau$ und $s = q \cdot \sigma_\tau$, wo σ_τ die makroskopische Spannung und p_τ der thermische Faktor ist, die bei einer willkürlichen Grundtemperatur τ (z. B. 300° K) zur gewählten Gleitgeschwindigkeit gehören; dividiert man also die Gleichung (5a) durch den Kerbwirkungsfaktor q, so entsteht

$$\sigma = p_\tau \cdot \sigma_\tau - \text{konst} \cdot \sqrt{T}. \tag{5b}$$

In dieser Formel ist σ nach Voraussetzung die kritische Schubspannung bei der Temperatur T und $p_\tau \sigma_\tau$ die kritische Schubspannung σ_0 beim absoluten Nullpunkt. Man kann also schreiben

$$\sigma = \sigma_0 - B \cdot \sqrt{T}. \tag{6}$$

[1]) Wäre nämlich G unendlich groß, der Kristall also völlig starr, so müßte die Spannungsschwankung jede Stelle einer Gleitebene *gleichzeitig* betätigen; V würde also die ganze Gleitebene mit ihrer entsprechend weiten Umgebung umfassen. Wäre dagegen $G \simeq 0$, d. h. die Gitterteilchen fast unabhängig voneinander beweglich, so könnten sie durch die Wärmebewegung *einzeln* in die nächste Gleichgewichtslage gehoben werden; ein solcher Diffusionsmechanismus der Plastizität ist bei amorphen Körpern vorhanden (vgl. R. Becker, a. a. O.; ferner Fußnote 2, S. 658 in „Z. K. III").

Fig. 1 gibt ein anschauliches Bild davon, wie trotz des extrem steilen Anstiegs der Gleitgeschwindigkeit mit der Temperatur die sehr kleine Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung, insbesondere auch die Tieftemperaturplastizität, zustande kommt. Die Schnittlinien der Beckerschen Fläche $u = u(s, T)$ mit den *Vertikalebenen* sind äußerst steil ansteigende Kurven; die Schnittlinien mit den *Horizontalebenen*, die die Abhängigkeit der kritischen Schubspannung von der Temperatur liefern, sind dagegen von ganz anderem Charakter, da sie keine Exponentialfunktion darstellen. Fig. 2 zeigt, daß es für die erhaltene Kurve der kritischen Schubspannung in Abhängigkeit von der Temperatur ziemlich gleichgültig ist, in welcher Höhe die Horizontalebene liegt, mit anderen Worten, welche Gleitgeschwindigkeit man zugrunde

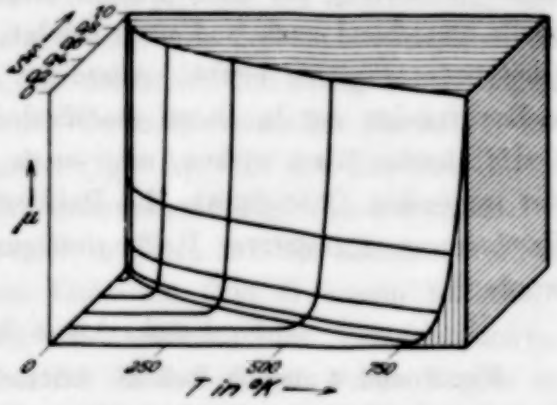


Fig. 1. Die Beckersche Funktion.
Bei 300° K ist der Exponent = 30, $S/s = 2{,}5$ gesetzt. Höhenverhältnis zweier benachbarter Niveauflächen $e = 2{,}718\ldots$

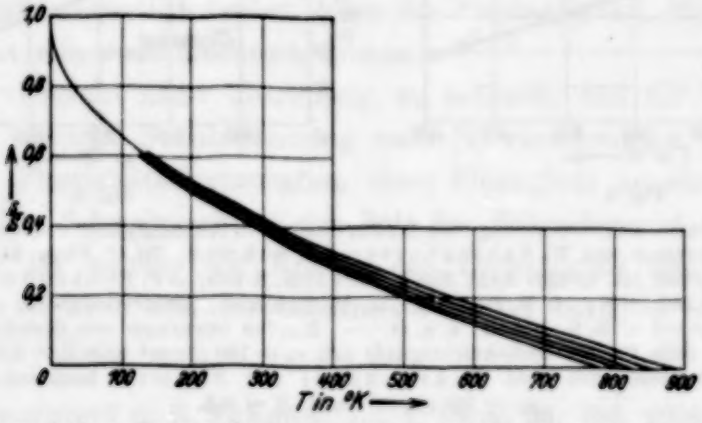


Fig. 2. Grundriß zu Fig. 1; Kurven konstanter Gleitgeschwindigkeit. Die mittlere Kurve gilt für $S/s = 2{,}5$ und den Exponenten 30 bei 300° K. Das Verhältnis der Gleitgeschwindigkeiten für zwei benachbarte Kurven ist $e = 2{,}718\ldots$

legt. Das Verhältnis der für die oberste und unterste Kurve von Fig. 2 angenommenen Gleitgeschwindigkeiten beträgt $e^4 \approx 55$; trotzdem liegen die entsprechenden Kurven ganz nahe beieinander.

In unmittelbarster Nähe des absoluten Nullpunktes ist dann die Temperaturbewegung nicht mehr wirksam; trotzdem steigt die kritische Schubspannung nicht wesentlich an, da ja die Spanne zwischen theoreti-

scher und technischer Schubfestigkeit zum größten Teil von der Wirksamkeit der *Kerbstellen* herrührt. Die Gefahr eines Abgleitungsbruches braucht auch beim absoluten Nullpunkt nicht zu bestehen, da das Gleiten nicht gleichzeitig an allen Stellen einer Gleitebene, sondern von einer Stelle ausgehend nach und nach erfolgt, so daß stets der größte Teil der Gleitebene tragfähig bleibt. Allerdings können die jeweils tätigen Gleitstellen infolge der in ihnen stattfindenden Kohäsionsverminderung als Griffithsche Risse wirken, oder auch einfach durch die Verminderung des tragenden Querschnitts die Reißfestigkeit herabsetzen. Eine solche Erscheinung („negative Reißverfestigung") ist wiederholt beobachtet worden[1]).

5. *Vergleich mit der Erfahrung.*

Fig. 3 und 4 zeigen, daß die kritische Schubspannung von Zink und Cadmium sich von den tiefsten Temperaturen bis zu dem Schmelzpunkt

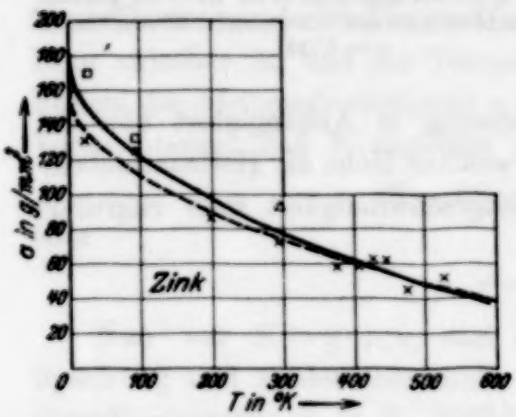


Fig. 3.

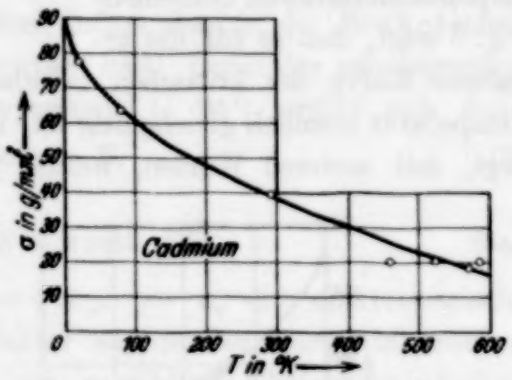


Fig. 4.

Fig. 3. Die kritische Schubspannung von Zinkkristallen in Abhängigkeit von der Temperatur. Meßwerte, entnommen aus W. Fahrenhorst u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **64**, 845, 1930. — ○ E. Schmid, Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft 1924, S. 342; △ P. Rosbaud u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 207, 1925; □ M. Polanyi u. E. Schmid, Naturwissensch. **17**, 301, 1929; × W. Fahrenhorst u. E. Schmid, a. a. O. — Kurven berechnet aus Gleichung (6); ausgezogene Kurve (alle Punkte berücksichtigend) mit $\sigma_0 = 180$ g/mm² und $B = 5{,}9$; gestrichelte Kurve (nur die Messungen von Fahrenhorst und Schmid berücksichtigend) mit $\sigma_0 = 160$ g/mm² und $B = 4{,}5$.

Fig. 4. Die kritische Schubspannung von Cadmiumkristallen in Abhängigkeit von der Temperatur. Messungen von W. Boas u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **57**, 575, 1929. — Kurve berechnet aus Gleichung (6) mit $\sigma_0 = 90$ g/mm², $B = 3{,}0$.

durch Formel (6) innerhalb der Meßgenauigkeit bzw. der Reproduzierbarkeit darstellen läßt. Es ist auch bemerkenswert, daß der thermische Faktor p, der sich aus dieser Darstellung als σ_0/σ ergibt, sehr gut mit dem von Becker

[1]) E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 918, 1925; W. Fahrenhorst u. E. Schmid, ebenda **64**, 845, 1930; A. Smekal, Phys. ZS. **34**, 633, 1933; vgl. E. Orowan, ZS. f. Phys. **86**, 195, 1933.

und Boas (a. a. O.) aus der Fließgeschwindigkeit von Wolfram und technischem Kupferdraht bestimmten Wert 2,5 übereinstimmt; bei Zink hat er den Wert 2,3, bei Cadmium 2,4. Diese Übereinstimmung, wie auch die überraschende Bewährung der Formel (6) bei der Darstellung der Meßergebnisse an Zn und Cd könnte allerdings zum Teil auf einem günstigen Zufall beruhen, da die Verhältnisse, wie der dritte Teil dieser Arbeit zeigen wird, verwickelter sind, als daß sie durch die einfache Formel (1) erschöpfend dargestellt werden könnten (vgl. 3.). In der Tat müßte die Streckgrenze von Wolfram nach (1) entsprechend Fig. 1 und 2 schon bei $T = 833^0$ K verschwinden. Es ist auch möglich, daß das Konstantwerden der kritischen Schubspannung von Cadmium (Fig. 4) knapp unterhalb des Schmelzpunktes keine zufällige Schwankung der Versuchspunkte, sondern eine reale Abweichung von der Formel (6) ist; Andeutungen in dieser Richtung sind auch bei Wismut[1]) und Magnesium[2]) vorhanden. All das braucht jedoch nicht auf ein Versagen der Beckerschen Formel oder der bei der Ableitung von (6) gemachten Annahme hinzuweisen; wie in 3. bereits angedeutet wurde und in „Z. K. III" ausführlich erörtert wird, sind auf die *makroskopische* Abgleitung bzw. Gleitgeschwindigkeit noch diejenigen Faktoren von Einfluß, in denen sich die Strukturempfindlichkeit der Kristallplastizität offenbart; nur solange ihre Wirkungsweise sich nicht wesentlich ändert, kann die durch (1) bzw. (6) dargestellte Abhängigkeit rein zum Ausdruck kommen.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, zu betonen, daß die Temperatur, bei der die kritische Schubspannung nach (6) verschwindet, wo also der Kristall die Plastizitätseigenschaften einer Flüssigkeit annehmen müßte, *nichts mit dem Schmelzpunkt zu tun hat*; der Schmelzpunkt ist diejenige Temperatur, bei welcher der Kristall den Dampfdruck seiner Schmelze erreicht, er ist aber kein ausgezeichneter Punkt bezüglich der Kristalleigenschaften selbst.

---

[1]) M. Georgieff u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **36**, 759, 1926; vgl. Fig. 6. — [2]) E. Schmid, ZS. f. Elektrochem. **37**, 447, 1931, Tabelle 1.

Zur Kristallplastizität. II.

Die dynamische Auffassung der Kristallplastizität.

Von **E. Orowan** in Budapest.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1934.)

Die bisher übliche „statische" Auffassung der Kristallplastizität, die — von der technischen Dehnungskurve ausgehend — die *Schubspannung* als bestimmte Funktion der *Abgleitung* betrachtet, ist außerstande, die Fließerscheinungen und sonstigen Zeiteffekte der plastischen Verformung widerspruchsfrei darzustellen; um das Fließen als „Erholungsfließen" zu deuten, wären z. B. Erholungsgeschwindigkeiten nötig, die die erfahrungsmäßigen um Größenordnungen übertreffen. Dagegen erlaubt die „dynamische" Auffassung, die die *Gleitgeschwindigkeit* als bestimmte Funktion der Schubspannung ansieht, und zu der auch die Beckersche Theorie gehört, eine befriedigende Beschreibung der vorliegenden Tatsachen. Aus ihr ergibt sich ohne weitere Annahmen, daß das steile Ansteigen des Anfangsteiles von Verfestigungskurven eine *scheinbare Verfestigung* und ebenso die nach kurzzeitiger Versuchsunterbrechung beobachtbare Erniedrigung der Streckgrenze eine *scheinbare Erholung* sein kann, die durch die Art der Versuchsausführung vorgetäuscht wird.

1. Statische und dynamische Auffassung der Kristallplastizität.

In der mechanischen Technologie wird das Verhalten eines Werkstoffes (es handelt sich hier meist um technische Metalle, also um Kristallhaufwerke) beschrieben durch die *Dehnungskurve*, die die relative Dehnung in Abhängigkeit von der (effektiven Normal-) Spannung darstellt. Bei Einkristallen bietet die *Verfestigungskurve* eine entsprechende, von der individuellen Orientierung des Kristalls unabhängige Darstellung; ihre Abszisse ist die parallel zur Gleitrichtung in der Gleitebene wirkende Schubspannung, ihre Ordinate die Abgleitung, d. h. die Relativverschiebung zweier im Abstand 1 cm befindlicher Gleitebenen. Die neueren Arbeiten über Kristallplastizität benutzen fast immer die Verfestigungskurve zur Kennzeichnung der plastischen Eigenschaften eines Kristalls.

Diese Verwendung der Verfestigungskurve hat natürlich nur dann einen Sinn, wenn bei gegebener Temperatur tatsächlich *jeder Abgleitung eine ganz bestimmte Schubspannung entspricht*[1]) (abgesehen vom Einfluß

[1]) Man kann ja Dehnungskurven auch aufnehmen, ohne daß zwischen Dehnung und Spannung ein bestimmter physikalischer Zusammenhang zu bestehen braucht. Setzt man z. B. einen Stab aus einem *amorphen* Stoff (unterkühlter Flüssigkeit) in einen Dehnungsapparat ein, so kann man im Laufe der Belastungssteigerung die zusammengehörigen Werte von Dehnung und Spannung ablesen; eine so erhaltene „falsche Dehnungskurve" hat aber keinen physikalischen Sinn, da bei zähen Flüssigkeiten die *Verformungsgeschwindigkeit* und nicht die Verformung selbst durch die wirkenden Kräfte unmittelbar bestimmt ist.

der Erholung). Bei den technischen Metallen ist die Annahme von der eindeutigen Zuordnung der Spannung zur Dehnung im allgemeinen ziemlich gut erfüllt; diejenigen Effekte, die Abweichungen von ihr darstellen (z. B. die Nachwirkungserscheinungen) sind meist unbedeutend im Vergleich zur gesamten Dehnungskurve, so daß es üblich geworden ist, sie in ein Sonderkapitel zu verweisen und prinzipiell an der Darstellung der Spannung als bestimmter Funktion der Dehnung festzuhalten. Diese in der mechanischen Technologie eingebürgerte Auffassung des plastischen Verhaltens ist nun, wie gesagt, übernommen worden zum physikalischen Studium der Kristallplastizität; an Stelle der Dehnung ist die Abgleitung, an Stelle der Normalspannung die im Gleitsystem wirkende Schubspannung gekommen und damit als Grundlage die meist stillschweigend gemachte Annahme eingeführt worden, daß *die im Laufe der plastischen Formänderung herrschende Schubspannung* (bis auf den Einfluß der Erholung) *bestimmt ist durch die jeweilige Verformung*, ähnlich wie es bei der elastischen Formänderung der Fall ist, aber *im Gegensatz zum plastischen Verhalten amorpher Stoffe* (zäher Flüssigkeiten), bei denen die Spannung nicht von der Verformung selbst, sondern von ihrer ersten zeitlichen Ableitung, der Verformungsgeschwindigkeit, abhängt. — Diese Annahme soll im folgenden kurz die *statische Auffassung* der Kristallplastizität genannt werdent

Ein von der statischen Auffassung völlig verschiedener Standpunk. wird von der Beckerschen Theorie der Kristallplastizität[1]) vertreten. Hier erscheint als primäre Größe an Stelle der *Abgleitung* ihr erster zeitlicher Differentialquotient, die *Gleitgeschwindigkeit* u, die durch die Schubspannung σ entsprechend der Formel

$$u = C \cdot e^{-\frac{V(S - q \cdot \sigma)^2}{2GkT}}, \tag{1}$$

bestimmt ist (die Bezeichnungen sind dieselben, wie im vorstehenden ersten Teil dieser Arbeit[2]). Die Beckersche Formel stellt ein Beispiel der *dynamischen Auffassung* der Kristallplastizität dar; darunter soll im folgenden die Annahme verstanden werden, daß nicht die *Verformung*, sondern die *Verformungsgeschwindigkeit* durch die wirkende Spannung unmittelbar bestimmt wird.

Während das statische Gesetz der elastischen Verformung (das Hookesche) und das dynamische Gesetz der plastischen Verformung amorpher Stoffe (das Newtonsche Reibungsgesetz) schon längst aus-

[1]) R. Becker, Phys. ZS. **26**, 919, 1925; ZS. f. techn. Phys. **7**, 547, 1926; vgl. ferner die vorstehende Mitteilung. — [2]) Im folgenden unter „Z. K. I" zitiert.

führlich bekannt sind, herrscht also bei der Kristallplastizität noch Zweifel darüber, ob sie einem statischen oder dynamischen Gesetz gehorcht; mit anderen Worten, es ist bisher noch nicht einmal Einigkeit darüber vorhanden, ob die Differentialgleichung der plastischen Verformung zeitlich von nullter oder erster Ordnung ist.

In dieser Mitteilung soll nun versucht werden, die Frage nach der statischen oder dynamischen Natur der Kristallplastizität zu beantworten. Aus bekannten Tatsachen im Verein mit neuen Versuchen wird die Folgerung gezogen, daß *die Kristallplastizität einem dynamischen Gesetz gehorcht*[1]); anschließend wird gezeigt, wie man die wichtigsten Begriffe dieses Gebietes vom dynamischen Standpunkt aus aufzufassen hat. Bei dieser Umdeutung des vorliegenden Beobachtungsmaterials verschwindet ein großer Teil der in letzter Zeit sich auffallend häufenden Schwierigkeiten.

2. *Die statische Auffassung.*

In der bisher üblichen statischen Auffassung gehört (bei Abwesenheit der Erholung) zu jeder Abgleitung eine bestimmte im Gleitsystem herrschende Schubspannung. Von gewissen Ausnahmefällen abgesehen, nimmt diese Schubspannung mit wachsender Abgleitung stets *zu*; diese Erscheinung ist die Verfestigung. Ist nun die Spannung eine monoton zunehmende Funktion der Abgleitung, so gehört auch umgekehrt zu jeder Schubspannung eine bestimmte Abgleitung; damit die Dehnung weiter zunimmt, muß die Spannung erhöht werden. In diesem Sinne kann man jede in der Verfestigungskurve vertretene Spannung als die zur betreffenden Abgleitung gehörende *Elastizitätsgrenze* auffassen; die Verfestigungskurve stellt die Elastizitätsgrenze als Funktion der Abgleitung dar.

Es ist nicht gelungen, experimentelle Hinweise dafür zu erhalten, daß die Elastizitätsgrenze für immer kleiner werdende Abgleitung einem *reproduzierbaren*, von Null verschiedenen Grenzwert (der Elastizitätsgrenze des unverformten Materials) zustrebt. Es ist aber zu beachten, daß die statische Auffassung für jeden Verformungsgrad die Existenz einer *absolut scharfen* Elastizitätsgrenze voraussetzen muß (die freilich für das unverformte Material auch Null sein könnte); sonst wäre ja keine eindeutige Zuordnung von Spannung und Verformung vorhanden. — Dagegen gibt es eine mehr oder weniger scharf ausgeprägte und reproduzierbare „*kritische*"

[1]) Berücksichtigt man die Verfestigung, so stellt das Gesetz der Kristallplastizität insofern einen allgemeineren Fall dar, als in ihm die Verformungsgeschwindigkeit dann neben der Spannung auch noch von der Verformung abhängt.

Schubspannung, bei deren Erreichen die kurz vorher noch kaum merkliche Abgleitung rasch zunimmt (Schmidsches Schubspannungsgesetz). Sie ist die der Streckgrenze entsprechende orientierungsinvariante Größe.

Wegen der monotonen Zunahme der Schubspannung mit der Abgleitung könnte ein Fließen (das ist Verformung bei gleichbleibender oder gar abnehmender Spannung) nach der statischen Auffassung nur unter Mitwirkung der *Erholung* zustande kommen. Läßt man die nach einer Verformung verfestigte Probe bei nicht zu tiefer Temperatur ruhen, so erhält sie die Eigenschaften eines weniger verformten Materials: sie *erholt sich*. Hängt an der Probe eine bestimmte Last, so ist die Spannung dadurch fest vorgegeben und die Abnahme der „Elastizitätsgrenze" infolge der Erholung muß in jedem Augenblick durch die Zunahme infolge weiterer Dehnung kompensiert werden. Ist die Elastizitätsgrenze nach der Abgleitung x gleich σ, und ihre sekundliche Änderung infolge der Erholung bei einer bestimmten Temperatur $\partial\sigma/\partial t$ (< 0), so muß die Beziehung bestehen

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x}\dot{\mathrm{d}x} + \frac{\partial \sigma}{\partial t}\mathrm{d}t = \mathrm{d}\sigma = 0. \tag{2}$$

Daraus ergibt sich eine Gleitgeschwindigkeit

$$u = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial \sigma}{\partial t}\Big/\frac{\partial \sigma}{\partial x}. \tag{3}$$

Diese Formel rührt von Polanyi her; ihr Anwendungsgebiet ist nicht auf die statische Auffassung beschränkt.

Das auf diese Weise zustande kommende Fließen wollen wir *Erholungsfließen* nennen; im Falle der üblichen monoton ansteigenden Verfestigungskurve kennt die statische Auffassung ein anderes Fließen *nicht*.

Ebenso wird die Abhängigkeit der Verfestigungskurve von der Versuchsgeschwindigkeit in der statischen Auffassung als Erholungseffekt gedeutet. Die „wahre" Verfestigungskurve soll nur bei hinreichend tiefen Temperaturen (Abwesenheit jeder Erholung) unmittelbar beobachtet werden können; führt man den Versuch bei höherer Temperatur aus, so erholt sich die Probe während der Dehnung und die Spannungen der Verfestigungskurve werden erniedrigt. Ihre Änderung läßt sich leicht aus den Größen $\partial\sigma/\partial x$ und $\partial\sigma/\partial t$ unter Berücksichtigung der Versuchsgeschwindigkeit berechnen.

Besonders anschaulich wird das Verhältnis zwischen der statischen und dynamischen Auffassung, wenn man bedenkt, daß die Verfestigung durch die gleitungshindernde Wirkung von Gitterteilen entsteht, die im

Laufe der Gleitung aus ihrer normalen Lage gebracht worden sind. Die Anzahl dieser die Gleitebenen blockierenden Teile wächst mit der Abgleitung und mit ihr muß im Sinne der statischen Auffassung die Elastizitätsgrenze steigen. Bei jeder kleinen Gleitstrecke entstehen neue blockierende Stellen, so daß zum Zurücklegen der nächsten kleinen Gleitstrecke schon eine etwas höhere Spannung erforderlich ist; daher das monotone Ansteigen der Verfestigungskurve. Im Laufe der Erholung verschwinden die blockierenden Stellen, indem die Gitterbruchstücke usw. mit Hilfe der Temperaturbewegung wieder in das regelmäßige Gitter eingebaut werden. — Man sieht also: in der statischen Auffassung sind die beim Gleiten entstehenden Gitterzerstörungen ausschlaggebend für das Zustandekommen der Plastizität mit ihren charakteristischen Eigenschaften. Ohne diese Gitterzerstörungen würde beim Erreichen der Elastizitätsgrenze des unverformten Materials sofort Abgleitungsbruch eintreten[1]). In der dynamischen Auffassung kommt dagegen der Verfestigung keine *wesentliche* Rolle zu: so wird in der Beckerschen Theorie die Gleitgeschwindigkeit aus den thermischen Spannungsschwankungen des *idealen* Gitters berechnet und die Verfestigung hat nur die Wirkung, die so erhaltene Gleitgeschwindigkeit herabzusetzen.

3. Die Erholungsgeschwindigkeit von Zinn, Wismut und Zink.

Bei der Prüfung der statischen Auffassung ist vor allem festzustellen, ob die Erholungsgeschwindigkeit tatsächlich ausreicht, um die Abhängigkeit der Verfestigungskurve von der Belastungsgeschwindigkeit sowie entsprechend Formel (3) die Größe der beobachteten Fließgeschwindigkeiten zu erklären. Hierzu muß man zunächst eine Vorstellung von der Größenordnung der Erholungsgeschwindigkeit erhalten.

An den in bezug auf ihr plastisches Verhalten besonders eingehend untersuchten Metallkristallen Zinn, Wismut und Zink haben Polanyi und Schmid[2]) sowie Haase und Schmid[3]) Messungen der Erholungsgeschwindigkeit ausgeführt. Bei den Versuchen an Zinn- und Wismutkristallen wurde als Maß der Plastizität die Fließgeschwindigkeit bei einer bestimmten konstant gehaltenen Spannung gewählt; diese Fließgeschwindigkeit nimmt nach einer vorherigen Dehnung infolge der Verfestigung ab und wächst dann wieder, wenn die Probe sich erholt. Wählt man als Maß der Erholung den prozentualen Rückgang der ursprünglich vorhandenen

[1]) Vgl. R. Becker, ZS. f. techn. Phys. **7**, 549, 1926. — [2]) M. Polanyi u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 684, 1925. — [3]) O. Haase u. E. Schmid, ebenda **33**, 413, 1925.

Verfestigung (ausgedrückt durch die Fließgeschwindigkeitsabnahme), so hat die Erholungsgeschwindigkeit von Zinn und Wismut die Größenordnung 100% je Tag (bei Zimmertemperatur); in den ersten 1 bis 2 Stunden ist sie kleiner, steigt aber dann auf diesen Betrag an. Sie nimmt mit der Temperatur äußerst rasch zu; so wird an Zinnkristallen[1]) eine etwa 45%ige Erholung erreicht bei 20° C in 14 bis 18 Stunden, bei 40° in 5 Minuten und bei 60° in etwas über 1 Minute. Ganz ähnlich sind die Verhältnisse beim Wismut.

Die Erholungsgeschwindigkeit von Zinkkristallen wurde von Haase und Schmid nach einer ganz anderen Methode bestimmt, nämlich aus der Herabsetzung der *Streckgrenze* während einer Erholungspause. Als Maß der Erholung wurde der prozentuelle Rückgang der infolge Verfestigung stattgefundenen Streckgrenzenerhöhung benutzt. — Da der Schmelzpunkt von Zink höher liegt als derjenige von Zinn und Wismut, wäre hier eine entsprechend kleinere Erholungsgeschwindigkeit zu erwarten. Demgegenüber ergaben die Versuche eine außerordentlich große Erholungsgeschwindigkeit: für die erste halbe Minute wurde eine 25%ige Erholung gefunden. Das entspricht einer Erholungsgeschwindigkeit, die um drei Zehnerpotenzen größer ist als die bei Zinn und Wismut festgestellte.

Wie in *9.* gezeigt wird, liegt die Ursache dieser sonderbaren Unstimmigkeit darin, daß die Erniedrigung der „Streckgrenze" nach einer kurzzeitigen Versuchsunterbrechung gar kein Erholungseffekt ist; nach der dynamischen Auffassung ergibt sich eine solche Erscheinung *ohne jede Mitwirkung der Verfestigung und Erholung.*

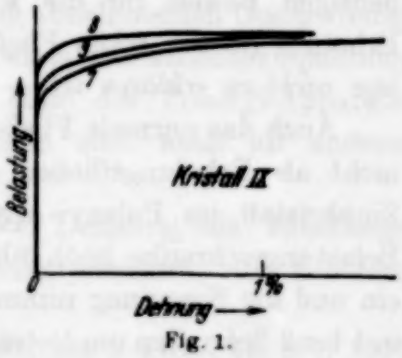


Fig. 1.

Um nun wenigstens die Größenordnung der Erholungsgeschwindigkeit bei Zink sicherzustellen, wurden einige Versuche ausgeführt, deren charakteristisches Ergebnis an einem Beispiel in Fig. 1 dargestellt ist. Die Beschreibung der Versuchsbedingungen und der Bezeichnungsweise der Kurven findet sich in der anschließenden Mitteilung („Z. K. III"). Jede Kurve entspricht einer Dehnung von 0,65%.

Die Kurve IX/7 wurde nach einer vorherigen $^3/_4$-stündigen Temperung bei 200° C aufgenommen, also in völlig erholtem Zustande; Kurve IX/8 zeigt, daß die beim Dehnungsversuch 7 entstandene Verfestigung nach

[1]) O. Haase u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **33**, 413, 1925.

24 Stunden noch stark ist. Selbst nach weiteren 3 Tagen ist noch merkliche Verfestigung vorhanden (Kurve IX/9). Die Berücksichtigung der (sehr kleinen) Gitterdrehung würde diese Folgerung noch verschärfen.

Die damit übereinstimmenden Resultate weiterer Versuche bestätigen, daß die Erholungsgeschwindigkeit bei Zink von derselben Größenordnung ist wie die von Haase, Polanyi und Schmid an Zinn und Wismut festgestellte; würde sie nicht (ungefähr exponentiell) mit der Zeit abnehmen, sondern mit der Anfangsgeschwindigkeit weitergehen, so hätte man vollständige Erholung in etwa 1 bis 3 Tagen [1]). Kristalle mit hohem Schmelzpunkt (z. B. Eisen) zeigen bei Zimmertemperatur keine merkliche Erholung mehr.

4. Die Diskrepanz zwischen der erfahrungsmäßigen und der zur statischen Erklärung der Fließgeschwindigkeit usw. notwendigen Erholungsgeschwindigkeit.

Nach den Messungen von Haase und Schmid (a. a. O.) an Zinn und Wismut scheint sicherzustehen, daß die Erholungsgeschwindigkeit sich bei einer Temperaturerhöhung um 10° mindestens verdoppelt. Bei der Temperatur der flüssigen Luft müßte also jede merkliche Spur der Erholung fehlen. Demgegenüber wurde an Cd-Kristallen in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes (1,2 bis 4,2° K) *normales Fließen bei abnehmender Spannung gefunden* [2]). Dieser wichtige Befund liefert einen eindeutigen Beweis für die Existenz eines Fließens ohne Mitwirkung der Erholung (es soll *echtes Fließen* genannt werden), das *auf statischer Grundlage nicht zu erklären ist.*

Auch das normale Fließen bei Zimmertemperatur kann im allgemeinen nicht als Erholungsfließen gedeutet werden. Belastet man z. B. einen Zinkkristall im Polanyi-Apparat durch eine plötzliche Drehung an der Belastungsschraube hoch über die Streckgrenze, so tritt rasches Fließen ein und die Spannung nimmt infolge der Entspannung der Kraftmeßfeder in 1 bis 2 Sekunden um Beträge ab, die eine extrem hohe (z. B. über 50%ige) Erholung bedeuten würden, wenn man die Erscheinung als Erholungs-

[1]) In einer eben erschienenen Arbeit von G. Tammann u. K. L. Dreyer [Ann. d. Phys. (5) **19**, 680, 1934] ist die Erholung des *elektrischen Widerstandes* und der *Brinellhärte* von kaltgerecktem polykristallinem Zink untersucht worden. Obwohl die Ergebnisse nicht unmittelbar mit der Gleiterholung von Zinkkristallen vergleichbar sind (die Erholung bestand vorwiegend in einer Rekristallisation), ist doch für die vorliegende Frage wichtig, daß nach Tammann und Dreyer bei − 8° im Laufe eines Tages keine merkliche Erholung mehr vorhanden ist. — [2]) W. Meissner, M. Polanyi u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **66**, 477, 1930, Fig. 3 und 4.

fließen auffassen wollte. Man müßte also nach der statischen Auffassung Erholungsgeschwindigkeiten annehmen, die *um* 4 bis 5 *Zehnerpotenzen größer sind* als die laut *3.* wirklich beobachteten Werte. Auch dieses bei Zimmertemperatur stattfindende Fließen kann deshalb nicht statisch gedeutet werden.

Die entsprechende Folgerung kann man aus der Abhängigkeit der Verfestigungs- bzw. Dehnungskurve von der Belastungsgeschwindigkeit ziehen. Fig. 2 der Arbeit von Haase und Schmid (a. a. O.) zeigt, daß die Dehnungskurven für zwei Belastungsgeschwindigkeiten bereits zu Beginn der Dehnung stark auseinandergehen. Berücksichtigt man, daß nach dem obigen die Erholung in 10 Minuten kaum 1% betragen dürfte, so sieht man, daß die wirklich beobachtete Erholungsgeschwindigkeit auch hier um Zehnerpotenzen zu klein ist, als daß sie den Effekt im Sinne der statischen Auffassung erklären könnte.

5. Die sprunghafte Dehnung als echtes Fließen.

Ein besonders ausgeprägtes Beispiel echten Fließens liefert die *sprunghafte Dehnung von Kristallen.*[1])

Zinkkristalle können z. B. beim Auftreten dieser Erscheinung bei gleichbleibender Belastung Minuten, ja Stunden lang ohne merkliche Dehnung verharren, dann tritt plötzlich eine sprunghafte Verlängerung ein, die sich in Bruchteilen einer Sekunde abspielen kann, und mit einer bequem verfolgbaren, mit der Zeit asymptotisch abnehmenden Geschwindigkeit abläuft. Der Vorgang kann sich auch bei stets abnehmender Spannung abspielen; das ist bei Fließversuchen mit Hilfe des Polanyi-Apparates immer der Fall[2]). — Ähnliche Erscheinungen sind auch an anderen Kristallen beobachtet worden[3]).

Man könnte versuchen, die sprunghafte Dehnung als Erholungseffekt zu deuten[4]), etwa in der Weise, daß man annimmt, eine Erholung

---

[1]) J. W. Obreimow u. L. W. Schubnikoff, ZS. f. Phys. **41**, 907, 1927; M. Classen-Nekludowa, ebenda **55**, 555, 1929; N. Dawidenkow, ebenda **61**, 46, 1930; E. Schmid u. M. A. Valouch, ebenda **75**, 531, 1932; R. Becker u. E. Orowan, ebenda **79**, 566, 1932. — [2]) R. Becker u. E. Orowan, a. a. O. — [3]) J. W. Obreimow u. L. W. Schubnikoff, a. a. O.; M. Classen-Nekludowa, a. a. O. — [4]) N. Dawidenkow, a. a. O.; ferner A. Smekal in Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. 2. Aufl., Bd. XXIV/2, S. 904. In der Arbeit von Dawidenkow ist unter „Rekristallisation" — falls es sich um Einkristalle handelt — *Erholung* zu verstehen (die Schubfestigkeit der Einkristalle steigt bei der eigentlichen Rekristallisation, also bei der Bildung mehrerer Kristallite, stark an, im Gegensatz zu Polykristallen). Dawidenkow betont übrigens, daß die Erholung

findet auch in den Ruhepausen der Dehnung statt, nur muß sich ihre Wirkung aus irgendeinem Grunde bis zu einem bestimmten Betrag anhäufen, damit sie sich in weiterer Abgleitung bemerkbar machen kann. Nun ist aber die bei stillstehendem Polanyi-Apparat auftretende sprunghafte Dehnung[1]) nichts anderes, als das gewöhnliche, im vorigen Paragraphen beschriebene, beim plötzlichen Anspannen des Polanyi-Apparates entstehende Fließen *mit einer treppenförmigen Feinstruktur der Fließkurve.* Nach dem oben gesagten reicht aber die tatsächliche Erholungsgeschwindigkeit nicht aus, um dieses Fließen als Erholungsfließen zu erklären, *ganz unabhängig davon, ob die Fließkurve glatt ist oder aus Sprüngen besteht.* Die sprunghafte Dehnung kann also ebensowenig wie das gewöhnliche Fließen ein Erholungseffekt sein. Das geht auch unmittelbar aus Versuchen hervor, die in „Z. K. III" (*11.*) erörtert werden sollen.

Eine wichtige Folgerung ergibt sich aus der Tatsache, daß die Abgleitungsgeschwindigkeit während eines Sprunges viel zu klein ist, als daß sie durch Trägheitswirkungen bestimmt sein könnte. Wirkt nämlich auf den Kristall eine Spannung, die seine Elastizitätsgrenze um einen endlichen Betrag überschreitet, so sollte im Sinne der statischen Auffassung der über die Elastizitätsgrenze hinausgehende „unkompensierte" Teil dieser Spannung zur Beschleunigung der an der Bewegung beteiligten Massen dienen und auf diese Weise die Dehnungsgeschwindigkeit bestimmen. Da nun innerhalb der Sprungdauer keine merkliche Erholung stattfinden kann, müßte der Kristall nach der statischen Auffassung schon am Anfang des Sprunges diejenige niedrige Elastizitätsgrenze besitzen, bei der der Sprung endet; während des Vorganges ist also ein unkompensierter Teil der äußeren Spannung vorhanden, und die von diesem erzeugte Beschleunigung müßte die Geschwindigkeit des Sprunges angeben. — Daß das nicht der Fall ist, folgt schon aus der überaus starken Temperaturabhängigkeit der Sprunggeschwindigkeit[2]); die Größe der Sprünge und damit (wegen der Konstruktion des Polanyi-Apparates) auch der unkompensierte Teil der Spannung ändert sich kaum mit der Temperatur. —

---

bzw. Rekristallisation zur Erklärung der sprunghaften Dehnung *nicht ausreicht*; ausschlaggebend ist auch in seiner Darstellung die im folgenden („Z. K. III" **7**, **9—11**) *Gleitverzögerung* bzw. *Gleitentfestigung* genannte Erscheinung, die er nicht weiter erklärt, sondern vom Fließknick des Flußeisens her als bekannt annimmt. — Obwohl die Erholung die Geschwindigkeit sprunghafter Dehnung nach dem folgenden nicht *erklären* kann, könnte sie doch die Erscheinung mehr oder weniger *beeinflussen*.

[1]) R. Becker u. E. Orowan, a. a. O. — [2]) R. Becker u. E. Orowan, a. a. O.; vgl. auch die Bemerkung in „Z. K. III", *6*.

Auch die Gleitgeschwindigkeit innerhalb der einzelnen Sprünge kann also auf Grundlage der statischen Auffassung nicht verstanden werden.

Aus den Ergebnissen dieses und des vorigen Paragraphen folgt demnach, *daß die statische Auffassung nicht imstande ist, elementare Befunde der Kristallplastizität zu erklären.* Im nachfolgenden soll nun versucht werden, eine Darstellung der Kristallplastizität auf dynamischer Grundlage zu geben.

6. Die Fließfunktion.

In der dynamischen Auffassung ist die Gleitgeschwindigkeit eine Funktion der im Translationssystem wirkenden Schubspannung. Es kann sich dabei aber nicht um die *makroskopische Gleitgeschwindigkeit* handeln, da diese noch wesentlich von der Anzahl und der Ausdehnung der im Kristall tätigen Gleitzonen und damit von den Unvollkommenheiten des Kristalls abhängt (vgl. „Z. K. I", *3.* und „Z. K. III"). Die makroskopische Gleitgeschwindigkeit kann somit als *empfindliche Größe* keine reproduzierbare Funktion einfacher physikalischer Größen sein. Eine Formel von der Art der Beckerschen kann sich also nur auf die Gleitgeschwindigkeit *einer* Gleitzone oder genauer, auf die Gleitgeschwindigkeit einer makroskopisch homogenen Schicht bestimmter Dicke (z. B. 1) innerhalb einer Gleitzone beziehen — vorausgesetzt, daß diese „wahre" Gleitgeschwindigkeit (vgl. „Z. K. III", *3.*) nicht mehr wesentlich von den Unvollkommenheiten des Kristalls abhängt. Manche Beobachtungen und Überlegungen weisen hierauf hin („Z. K. III", *13.*), so daß wir annehmen werden, die Gleitgeschwindigkeit einer Gleitzone (bezogen auf eine Schichtdicke 1) sei eine bestimmte Funktion der im Translationssystem wirkenden Schubspannung und der Temperatur. Berücksichtigt man auch die Verfestigung und macht die vereinfachende Annahme, daß sie nur von der stattgefundenen Abgleitung abhängt, so wird das plastische Verhalten einer in makroskopisch homogenem Gleiten befindlichen Gleitzone von der Dicke 1 *beschrieben durch eine Funktion* $u\,(\sigma, x, T)$, welche die „wahre" Gleitgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Schubspannungskomponente σ, der Abgleitung x und der Temperatur T angibt. $u\,(\sigma, x, T)$ soll die *Fließfunktion* genannt werden und ihre räumliche Darstellung mit den Abszissen σ und x und der Ordinate u die für die Temperatur T geltende *Fließfläche.*

Obwohl die Fließfunktion sich nicht auf die wirklich beoachtete *makroskopische* Gleitgeschwindigkeit bezieht, kann man aus ihr doch angenäherte Beziehungen ableiten, die eine erfahrungsmäßige Kontrolle gestatten. Benutzt man z. B. als Fließfunktion die aus der Beckerschen Formel hervorgehende (die Berücksichtigung der Verfestigung erfolgt im nächsten

Paragraphen), so wird der außerordentlich steile Anstieg der Gleitgeschwindigkeit mit der Schubspannung sehr oft überwiegen gegenüber dem Einfluß einer Änderung der Anzahl und der Dicke der Gleitzonen. In diesen Fällen kann man die Form der experimentell aufgenommenen Verfestigungskurve (die natürlich im Sinne der dynamischen Auffassung keine von der Art der Versuchsausführung unabhängige Bedeutung besitzt) aus der Fließfunktion ableiten. Wir wollen diese Aufgabe für einige typische Belastungsfälle an Hand der Beckerschen Formel lösen; die dabei anzuwendenden rohen Annäherungen beeinträchtigen wegen der Unempfindlichkeit der Verfestigungskurve die aus ihr zu ziehenden Folgerungen nicht. Man muß aber stets beachten, daß die folgenden Rechnungen sich auf den Fall beziehen, daß die Zahl und die Ausdehnung der tätigen Gleitzonen konstant bleibt.

Während der Verformung beschreibt der durch die zusammengehörigen Werte der Spannung, Abgleitung und Gleitgeschwindigkeit bestimmte Punkt eine Kurve auf der Fließfläche; die Projektion dieser Kurve auf die Spannung—Abgleitungsebene ist die für die besonderen Belastungsbedingungen geltende Verfestigungskurve. Ihre Bestimmung geschieht folgenderweise. Gegeben ist vor allem die Fließfunktion $u(\sigma, x)$ (die Temperaturabhängigkeit soll nicht hervorgehoben werden); daneben braucht man eine Gleichung, die die Versuchsbedingungen berücksichtigt. Je nach der Art dieser Bedingungen kann man folgende wichtigeren Fälle unterscheiden:

a) Die Belastung sei als Funktion der Zeit gegeben:

$$\sigma = \sigma(t) \tag{4}$$

Dieser Fall ist realisiert, wenn man durch Zufließenlassen einer Flüssigkeit (bzw. von Schrot) belastet. Man hat wegen $u = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ die Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = u[\sigma(t), x] = f(t, x), \tag{5}$$

wo man $f(t, x)$ durch Einsetzen der Belastungsfunktion (4) in die Fließfunktion erhält. Integration dieser Gleichung (z. B. mit der Anfangsbedingung $x = 0$ für $t = 0$) und Einsetzen von t aus (4) ergibt die Verfestigungskurve.

b) Die Abgleitung sei als Funktion der Zeit gegeben:

$$x = x(t). \tag{6}$$

Dann ist

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = x'(t) = u[\sigma, x(t)] = g(\sigma, t); \tag{7}$$

Elimination von t aus (6) und (7) liefert die Verfestigungskurve.

c) Zwischen Abgleitung, Spannung und Zeit bestehe eine Verknüpfungsgleichung

$$h(\sigma, x, t) = 0. \tag{8}$$

Dieser Fall ist beim Polanyi-Apparat realisiert und soll anschließend explizit durchgerechnet werden. — Man setzt σ aus (8) in die Fließfunktion $u(\sigma, x)$ ein, integriert die entstandene Differentialgleichung und eliminiert t aus dem Integral und aus der Bedingungsgleichung (8).

7. Die aus der Beckerschen Formel und dem linearen Verfestigungsgesetz folgende Fließfunktion.

Man kann von der Beckerschen Formel ausgehend leicht zu einer Fließfunktion gelangen. Die Beckersche Formel gibt offenbar die Schnittkurve der Fließfläche mit der Ebene $x = 0$ an; für T ist hierbei die Temperatur einzusetzen, für die die Fließfläche gelten soll. Es fragt sich nun, wie man von dieser Kurve ausgehend die ganze Fließfläche aufbauen, mit anderen Worten, wie man die Wirkung der Verfestigung berücksichtigen kann. Einen recht plausiblen Weg hierzu bietet die bekannte Tatsache, daß die Verfestigungskurven einscharig gleitender Kristalle in der Regel weitgehend linear mit der Abgleitung ansteigen (die stärkere Verfestigung im Anfangsteil ist nur eine scheinbare, vgl. *9.*). Bei einer Zunahme der Abgleitung um x wächste also die Schubspannung um

$$\sigma = b \cdot x, \tag{9}$$

wo die Konstante b der sogenannte Verfestigungskoeffizient ist. Da die Dehnung, abgesehen vom Anfangsteil der Kurve (vgl. *9.*) mit nahezu gleichbleibender Geschwindigkeit erfolgt, kann man in der Sprache der dynamischen Auffassung sagen: *die zur Erzeugung einer bestimmten Gleitgeschwindigkeit erforderliche Schubspannung wächst linear mit der Abgleitung.* Berücksichtigt man das in der Beckerschen Formel, so folgt unmittelbar, daß die Fließfunktion gegeben sein muß durch [1])

$$u(\sigma, x, T) = C \cdot e^{\frac{-V(S - q \cdot \sigma + b x)^2}{2GkT}}. \tag{10}$$

Wie weit diese Formel tatsächlich zutrifft, müssen erst systematische Versuche zeigen; der Erfolg der Beckerschen Formel bei der Erklärung

[1]) Die mikroskopische Schubspannung s ist hier gleich $q \cdot \sigma$ gesetzt worden (gemäß „Z. K. I", *3.*); der Kerbwirkungsfaktor q bezieht sich nicht auf die im Kristall ursprünglich vorhandenen Inhomogenitäten, sondern auf diejenigen (Versetzungen), die vom Gleitvorgang selbst geschaffen werden. Nach „Z. K. III", *13.* dürfte q von den ursprünglichen Kristallfehlern unabhängig sein, Gleichung (10) also im obigen Sinne eine Fließfunktion darstellen.

der Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze zeigt, daß sie im wesentlichen das Richtige treffen dürfte.

Zu einem ungefähren Vergleich mit der Erfahrung sind in Fig. 2b zwei typische, besonders regelmäßige Gleitgeschwindigkeit-Schubspannungskurven dargestellt; die zugehörigen Dehnungskurven zeigt

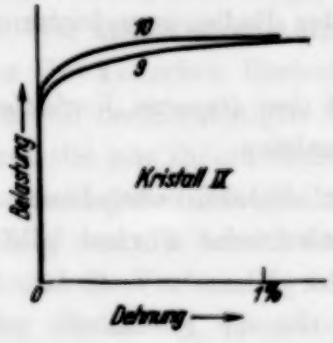


Fig. 2a.

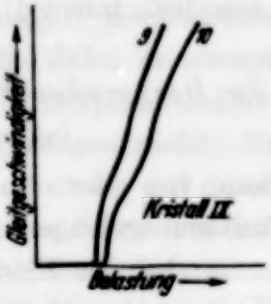


Fig. 2b.

Zwei Dehnungskurven eines Zinkkristalls und die ihnen entsprechenden Gleitgeschwindigkeit—Belastungskurven. Die beiden Dehnungsversuche wurden unmittelbar hintereinander gemacht; der zeitliche Abstand zwischen ähnlich liegenden Punkten der beiden Kurven ist etwa 12 Minuten.

Fig. 2a. Man erkennt, daß die empirischen Kurven gegenüber der Beckerschen Formel

1. schärfer von der Spannungsachse lossspringen;

2. in ihrem weiteren Verlauf nicht immer steiler werden, sondern asymptotisch einer nicht vertikalen Richtung zustreben. — Es liegt nahe, in 1. die Wirkung der nacheinander anspringenden neuen Gleitstellen bzw. der Ausdehnung der Gleitzone zu erblicken; 2. ist offenbar eine Folge davon, daß die experimentell aufgenommene Kurve wegen der Verfestigung keinen Schnitt der Fließfläche mit der Ebene $x = 0$ darstellt, wie die Beckersche Funktion, sondern mit wachsendem σ zu höheren x-Werten fortschreitet.

Die im verfestigten Zustande des Kristalls aufgenommene Kurve Fig. 2b, 10, unterscheidet sich von der Kurve 9 im wesentlichen darin, daß sie nach höheren Werten der Spannung σ verschoben ist, im Einklang mit der bei der Ableitung von (10) gemachten Annahme.

Man sieht an Fig. 2b, daß die Gleitgeschwindigkeitskurve im Gegensatz zum sanften Abbiegen der Dehnungskurve (Fig. 2a) jäh in die Höhe schnellt. In *9.* wird gezeigt, daß das allmähliche Ingangkommen der plastischen Deformation, wie es die Dehnungskurve angibt, ein von der Art der Versuchsausführung vorgetäuschter Effekt ist, der nicht das wirkliche Verhalten des Kristalls wiederspiegelt.

8. *Berechnung von Verfestigungskurven mit Hilfe einer schematisierten Fließfunktion. Die scheinbare Verfestigung.*

Nun sollen die Verfestigungskurven für einige wichtige Belastungsfälle nach den in *6.* angegebenen Verfahren berechnet werden. Da die Fließfunktion (10) hierbei mathematisch unbequem zu behandeln ist, soll sie durch eine einfachere Funktion ersetzt werden. Die Kurven der Gleitgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Schubspannung fallen sowohl nach der Beckerschen Formel, als auch in der experimentell ermittelten Fig. 2b, bis zu einer ziemlich scharf bestimmten Stelle $\sigma = c$ mit der Spannungsachse zusammen; hier steigen sie mit einer anfangs großen, dann rasch klein werdenden Krümmung steil an. Es liegt also nahe, sie durch eine aus zwei Geraden bestehende Linie zu schematisieren, die von $\sigma = 0$ bis $\sigma = c$ mit der σ-Achse zusammenfällt und von da an mit der Tangente a ansteigt. Sie wird also dargestellt durch

$$\left.\begin{aligned} u &= 0 && \text{für } 0 < \sigma < c; \\ u &= a\,(\sigma - c) && \text{für } \sigma > c. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Diese Schematisierung stellt eine erste Näherung dar, die das wesentliche der hier zu ziehenden Folgerungen nicht beeinträchtigt. Berücksichtigt man nun noch die Verfestigung, wie oben, indem man annimmt, daß nach einer Abgleitung um x die zur Erzeugung einer bestimmten Gleitgeschwindigkeit nötige Schubspannung um $b \cdot x$ erhöht werden muß, so gelangt man zur schematisierten Fließtunktion

$$\left.\begin{aligned} u &= 0 && \text{für } 0 < \sigma < c; \\ u &= a\,(\sigma - c - bx) && \text{für } \sigma > c. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Die Verfestigungskurve soll mit Hilfe dieser Fließfunktion für zwei Versuchsanordnungen ermittelt werden: erstens für gleichmäßig zunehmende Belastung (Zufließenlassen von Flüssigkeit oder Schrot) und zweitens für den Polanyi-Apparat mit gleichbleibender Antriebsgeschwindigkeit. Die Rechnung soll durchgeführt werden *mit* und *ohne* Berücksichtigung der Verfestigung, also unter Benutzung der Fließfunktionen (11) und (12). Vom Einfluß der Gitterdrehung soll abgesehen werden.

A. Gleichmäßig zunehmende Belastung.

α) *Berücksichtigt man die Verfestigung nicht*, so geht die Differentialgleichung (5) unter Berücksichtigung von (11) nach Einsetzen der Beziehung

$$\sigma = m \cdot t \quad (m = \text{sekundliche Spannungssteigerung}) \tag{13}$$

über in

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} &= 0; \quad (0 < m\,t < c), \\ \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} &= a\,(m\,t - c); \quad (m\,t > c). \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Die Integration ergibt mit der Anfangsbedingung $x = 0$ für $t = 0$

$$x = \frac{a}{2\,m}\,(m\,t - c)^2,$$

oder unter Benutzung von (13)

$$x = \frac{a}{2\,m}\,(\sigma - c)^2. \tag{15}$$

β) Berücksichtigt man die Verfestigung, indem man den Wert von u aus (12) verwendet, so lautet die Differentialgleichung (5)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} &= 0; \quad (0 < m\,t < c), \\ \frac{dx}{dt} &= a\,(m\,t - c - b\,x); \quad (m\,t > c). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Setzt man

$$v = m\,t - c - b\,x,$$

so erhält man in bekannter Weise

$$v' = m - b\,x' = m - b\,a\,v$$

oder

$$\frac{\mathrm{d}\,v}{m - b\,a\,v} = \mathrm{d}\,t.$$

Integriert:

$$-\frac{1}{b\,a}\ln(m - b\,a\,v)\Big|_0^v = t\Big|_{c/m}^t$$

oder

$$-\frac{m}{b\,a}\ln\left[1 - \frac{b\,a}{m}\,(m\,t - c - b\,x)\right] = m\,t - c.$$

Auflösung nach x unter Berücksichtigung von (13) liefert

$$x = \frac{m}{a\,b^2}\left[e^{-\frac{a\,b}{m}(\sigma - c)} - 1\right] + \frac{1}{b}\,(\sigma - c). \tag{17}$$

Für verschwindende Verfestigung geht diese Gleichung in (15) über, wie man es beim Entwickeln der Exponentialfunktion erkennt. — Die durch (15) und (17) dargestellten Verfestigungskurven zeigt Fig. 3.

B. Belastung im gleichmäßig angetriebenen Polanyi-Apparat.

Hier wird die untere Klemme am (vertikal eingespannten) Einkristalldraht mit der gleichbleibenden Geschwindigkeit g cm/sec nach unten bewegt; die obere Klemme greift an einer Blattfeder an, deren Durchbiegung die Kraft mißt. Ist f die Schubspannung, die bei einer Durchbiegung der Kraftmeßfeder um 1 cm im Gleitsystem des untersuchten Kristalls wirkt, so hat sich die obere Klemme bei einer Schubspannung σ um s/f cm gesenkt und die Dehnung des 1 cm lang gedachten Kristalls ist

$$x = gt - \frac{\sigma}{f}. \tag{18}$$

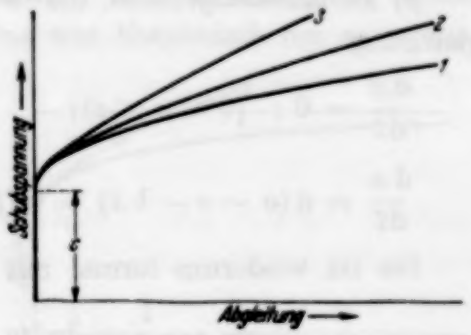


Fig. 3.
„Verfestigungskurven" für gleichmäßig zunehmende Belastung nach Gleichung (15) und (17). Kurve 1 *ohne* Berücksichtigung der Verfestigung; Kurven 2 und 3 mit der Reihe nach ansteigender Verfestigung.

Da die Gitterdrehung nicht berücksichtigt werden soll, stellt x bis auf einen konstanten Faktor gleichzeitig die Abgleitung dar.

α) *Berücksichtigt man die Verfestigung nicht*, so lautet die Differentialgleichung mit der Fließfunktion (11) und dem aus (18) entnommenen Wert von σ:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= 0; \quad (0 < \sigma < c); \\ \frac{dx}{dt} &= a\,(f\,g\,t - f\,x - c); \quad (\sigma > c). \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Diese Gleichung ist der Form nach identisch mit (16); ihr Integral lautet also

$$-\frac{1}{fa}\ln\left[fg - fav\right]\Big|_0^v = t\Big|_{c/fg}^t$$

oder

$$-\frac{g}{a}\ln\left[1 - \frac{a}{g}(f\,g\,t - f\,x - c)\right] = f\,g\,t - c.$$

Setzt man hier fgt aus (18) ein, so entsteht

$$f\,x = -(\sigma - c) + \frac{g}{a}\ln\frac{g}{g - a\,(\sigma - c)}. \tag{20}$$

Man erkennt leicht, daß die Kurve im Punkt $\sigma = c$, $x = 0$ die σ-Achse berührt, ebenso, wie in den vorigen Fällen und daß die Spannung σ nicht

über den Wert hinaus wachsen kann, bei dem die von ihr erzeugte Dehnungsgeschwindigkeit $a(\sigma - c)$ die Senkungsgeschwindigkeit g der unteren Klemme erreicht.

β) Berücksichtigt man die Verfestigung, so lautet die Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = 0\,; \quad (0 < \sigma < c)\,; \\ &\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = a(\sigma - c - bx) = a[fgt - (f+b)x - c]\,; \quad (\sigma > c). \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Sie ist wiederum formal mit (16) identisch und ihr Integral lautet

$$-\frac{1}{(f+b)a}\ln[fg - (f+b)av]\Big|_0^v = t\Big|_{c/fg}^t$$

oder

$$\frac{fg}{(f+b)a}\ln\left[1 - \frac{a(f+b)}{fg}(fgt - (f+b)x - c)\right] = fgt - c.$$

Setzt man fgt aus (18) ein, so wird mit der Abkürzung

$$k = \frac{f+b}{f},$$

$$\frac{1}{k}\cdot\frac{g}{a}\ln\left[1 - k\,\frac{a}{g}(\sigma - c - bx)\right] = fx + \sigma - c.$$

Führt man nun die Hilfsvariable

$$w = (\sigma - c) - bx \tag{22}$$

ein, so entsteht

$$\frac{1}{k}\cdot\frac{g}{a}\ln\left[1 + k\,\frac{a}{g}w\right] = (f+b)x + w$$

oder

$$k^2 fx = -kw + \frac{g}{a}\ln\frac{g}{g - akw}. \tag{23}$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von (20) nur darin, daß in ihr x durch k^2x und $(\sigma - c)$ durch kw ersetzt ist. Man gewinnt also die x, w-Kurve aus der $x, (\sigma - c)$-Kurve (20), indem man die Koordinaten aller Punkte im Verhältnis $1 : k^2$ bzw. $1 : k$ verkleinert. Aus der x, w-Kurve entsteht schließlich die mit Berücksichtigung der Verfestigung geltende Dehnungskurve, indem man zu jedem w-Wert die der zugehörigen Dehnung x entsprechende Verfestigung bx addiert. — Fig. 4 zeigt die den Gleichungen (20) und (23) entsprechenden Kurven.

Fig. 3 und 4 zeigen, daß das gewohnte allmähliche Abbiegen der Verfestigungskurve von der Spannungsachse *auch bei Abwesenheit jeglicher*

Verfestigung vorhanden sein muß. Damit fällt eine empfindliche Schwierigkeit, die bei der statischen Interpretation der Verfestigungskurve auftrat, fort. Man war bisher gezwungen, anzunehmen, daß zu Beginn der Dehnung eine besonders starke Verfestigung eintritt, entsprechend dem steilen Ansteigen der Kurve im Anfangsteil. Das war theoretisch um so weniger verständlich, als diese Erscheinung auch beim sofortigen Wiederbelasten eines gedehnten Kristalls auftritt (Fig. 2a und 5). Die dynamische Auffassung zeigt nun, daß das Ansteigen der Verfestigungskurve im Anfangsteil *gar kein Verfestigungseffekt zu sein braucht*, sondern einfach eine Folge davon, daß zwischen Schubspannung und Abgleitung kein unmittelbarer Zusammenhang besteht; die Dehnung nimmt anfangs langsam zu, weil die Belastung und damit die Gleitgeschwindigkeit noch klein ist. Die Ausführungsweise des Versuches täuscht also eine *scheinbare Verfestigung* vor.

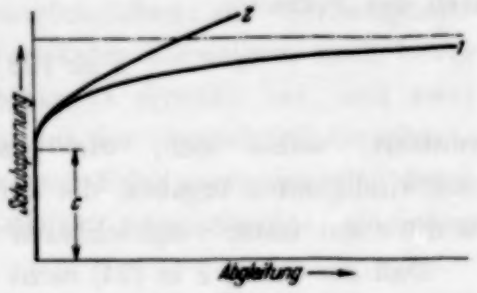


Fig. 4.
„Verfestigungskurven" für Belastung im Polanyiapparat nach Gleichung (20) bzw. (22) und (23). Kurve 1 *ohne*, Kurve 2 *mit* Berücksichtigung der Verfestigung.

Die wirkliche Verfestigung wird erst später merklich, während die scheinbare Verfestigung allmählich unmerklich wird, wie man es z. B. an Gleichung (17) unmittelbar sieht: für höhere Spannungen verschwindet der Klammerausdruck rasch (um so rascher, je größer der Verfestigungskoeffizient ist) und dann ist die Dehnungskurve einfach durch

$$\sigma - c = bx$$

gegeben; diese Gleichung besagt, daß die Spannungserhöhung proportional der Abgleitung wächst. Man sieht hieran deutlich, warum die statische Auffassung eine näherungsweise Beschreibung der Dehnung liefert, sobald der Verfestigungskoeffizient sehr groß ist, wie bei den technischen Metallen mit ihrer im Vergleich zu den Einkristallen extrem starken Formverfestigung. (Die Formverfestigung entsteht dadurch, daß die verschieden orientierten Kristallite des Haufwerkes bei der Gleitung ineinanderlaufen und sich sperren.)

9. *Die scheinbare Erholung der Streckgrenze.*

Die in 3. erwähnte Bestimmung der Erholungsgeschwindigkeit von Zinkkristallen[1]) aus der Herabsetzung der Streckgrenze wurde durchgeführt, indem der Kristall während des Dehnungsversuches plötzlich

[1]) O. Haase u. E. Schmid, a. a. O.

entlastet und nach einer bestimmten Zeit wieder belastet wurde. Sein Verhalten hierbei ist schematisch in Fig. 5 wiedergegeben. Als Streckgrenze vor der Entlastung ist die Spannung DB, nach der Entlastung die Spannung DC angesehen worden; aus diesen beiden Größen und aus der ursprünglichen Streckgrenze OA wurde die prozentische Erholung nach der Formel

$$\varepsilon = 100\,\frac{DB - DC}{DB - OA} \tag{24}$$

ermittelt, wobei sich, wie gesagt, außerordentlich hohe Erholungsgeschwindigkeiten ergaben, die um mehrere Zehnerpotenzen höher waren, als die sonst unter vergleichbaren Bedingungen beobachteten.

Daß die Größe ε in (24) nicht die wirkliche Erholungsgeschwindigkeit angeben kann, sieht man bereits, wenn man ihre Abhängigkeit von der

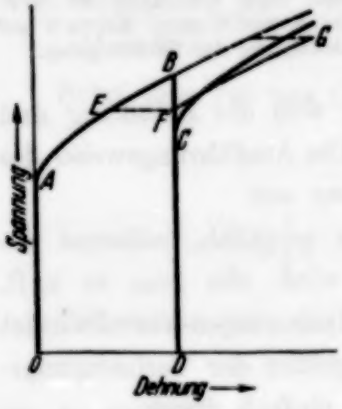


Fig. 5.
Zur Erholung der Streckgrenze.

Fig. 6.
Logarithmus der von O. Haase u. E. Schmid (a. a. O.) gemessenen Streckgrenzenerholung von Zinkkristallen, in Abhängigkeit von der Erholungsdauer.

Erholungsdauer betrachtet. Es ist sehr plausibel und auch überall sonst beobachtet worden, daß die Verfestigung zeitlich ungefähr nach einem Exponentialgesetz verschwindet, daß also sekundlich etwa der gleiche Bruchteil verfestigender Gitterstörungen ausgeheilt wird. Danach müßte die prozentische Erholung, aufgetragen über einer logarithmischen Zeitskale, angenähert eine Gerade ergeben. Die von Haase und Schmid gemessenen Werte der prozentischen Streckgrenzenerholung ergeben hingegen die Kurve Fig. 6. Sie besteht offenbar aus zwei Teilen, von denen der zweite, weniger steile, fast geradlinig ist und der wirklichen Erholung entsprechen dürfte. Der steil ansteigende Anfangsteil muß aber von einer gänzlich verschiedenen Ursache herrühren, die aus dem im vorigen Punkt über die scheinbare Verfestigung gesagten zwanglos hervor-

geht. Aus den Gleichungen (10) oder (12) erkennt man, daß ein nach der Abgleitung x_0 entlasteter Kristall sich vom jungfräulichen *nur darin unterscheidet, daß die Gleitgeschwindigkeit bei ihm nicht bei* $\sigma = c$, *sondern bei der um* bx_0 *erhöhten Spannung* $\sigma = c + bx$ einen bestimmten Wert erreicht. Die scheinbare Verfestigung ist also bei einem solchen vorgereckten Kristall ebenso vorhanden, wie beim jungfräulichen: die Verfestigungskurve der Neubelastung wird von der Vertikalen abzweigen, noch bevor die Spannung die vorherige Verfestigungskurve erreicht hat, und zwar *auch bei Abwesenheit jeder Erholung.* Die aus der Formel (24) berechnete prozentische Erholung ist also bei ganz kurzen Erholungszeiten eine durch die dynamische Natur der Kristallplastizität vorgetäuschte *scheinbare Erholung.*

Im übrigen widerspricht schon die Gestalt der Kurve Fig. 5 der statischen Auffassung. Nach dieser müßte man nämlich erwarten, daß der Kristall bei der Erholung die Eigenschaften eines weniger verfestigten annimmt, daß also seine Elastizitätsgrenze bei der Erholung entlang der Verfestigungskurve rückwärts gleitet, z. B. bis zum Punkt E. Nach der Entlastung müßte also die strichpunktierte Verfestigungskurve FG entstehen; eine neuerliche Abrundung wäre unverständlich.

Auch bei technischen Metallen tritt eine, wenn auch viel geringfügigere scheinbare Erholung auf; da diese meist (z. B. Eisen) einen höheren Schmelzpunkt haben, wird sie von keiner wirklichen Erholung begleitet. Das ist die Erklärung der Tatsache, daß beim Flußeisen die Kurve der Neubelastung die Fortsetzung der vorigen Kurve bildet[1]).

[1]) S. Berliner, Ann. d. Phys. (4) **20**, 527, 1906.

Zur Kristallplastizität. III.

Über den Mechanismus des Gleitvorganges.

Von **E. Orowan** in Budapest.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1934.)

Durch geeignete Vorbehandlung von Zinkkristallen konnte ihre Dehnungskurve in eine *sprunghafte* übergeführt werden; dabei kommt oft vor, daß eine nach gewisser Erholung aufgenommene Dehnungskurve — entgegen den bisherigen Vorstellungen über Verfestigung und Erholung — *bei höherer Spannung beginnt oder auch durchweg bei höherer Spannung verläuft*, als die höchste Spannung des vorherigen Dehnungsversuchs war. Diese Erscheinung, wie die sprunghafte Dehnung überhaupt, beruht auf einer Schwierigkeit bei der Entstehung der ersten „lokalen Gleitung"; sie ähnelt den Keimbildungsschwierigkeiten bei Phasenübergängen, da das Eintreten geringster Gleitungen ein sich lawinenartig beschleunigendes Gleiten hervorruft. In einem Fall konnte der Kristall mehrere Minuten lang 30% über seine (sonst gut reproduzierbare) Streckgrenze belastet werden, ohne daß Spuren bleibender Dehnung beobachtet werden konnten. Aus diesem und aus bereits bekanntem Versuchsmaterial werden Schlüsse gezogen über die Entstehung und Ausbreitung des Gleitvorganges sowie über das Verhältnis, in dem die makroskopische Abgleitung zu den physikalisch einheitlichen „elementaren" Gleitvorgängen steht. Schließlich wird eine zusammenfassende Darstellung der neuen Vorstellungen über die Kristallplastizität gegeben.

1. *Die Notwendigkeit einer Analyse der makroskopischen Abgleitung.*

In der vorangehenden Mitteilung („Z. K. II") sind Folgerungen aus der dynamischen Natur der Kristallplastizität gezogen worden, ohne näher auf den Mechanismus des Gleitvorganges einzugehen. Um zu konkreten Resultaten zu kommen, wurde dabei eine schematisierte Fließfunktion [„Z. K. II.", Gleichung (12)] benutzt, die dem typischen erfahrungsmäßigen Zusammenhang zwischen Schubspannung und Gleitgeschwindigkeit gerecht wird und gleichzeitig eine angenäherte Darstellung der aus der Beckerschen Formel

$$u = C \cdot e^{-\frac{V(S-s)^2}{2GkT}} \quad \text{(Bezeichnungen s. „Z. K. I")} \qquad (1)$$

abgeleiteten Fließfunktion ist.

Der nächste Schritt sollte nun die experimentelle Bestimmung der Fließfunktion und damit auch ein unmittelbarer Vergleich der Beckerschen Formel mit der Erfahrung sein. Doch stößt man dabei auf zwei Schwierigkeiten. Erstens verteilt sich der Gleitvorgang nicht gleichmäßig auf den Kristall; das Gleiten findet erfahrungsgemäß nur in einer Anzahl zur Gleitebene nahe paralleler Schichten, den Gleitzonen, statt, deren Zahl

und Dicke vor allem von den Unvollkommenheiten des Kristalls abhängt. Nun kann sich eine Fließfunktion naturgemäß nur auf einen in homogenem Gleiten befindlichen Teil des Kristalls beziehen, nicht aber die wirklich beobachtete makroskopische Gleitgeschwindigkeit angeben. Zweitens gibt es gewisse Unregelmäßigkeiten beim Gleiten, wie das Auftreten von Sprüngen (s. 8ff.), die durch die ungleichmäßige Verteilung des Gleitvorganges im Kristall nicht erklärt werden können und die Existenz einer Fließfunktion zunächst überhaupt fraglich erscheinen lassen. Um diese Verhältnisse besser übersehen zu können, ist es notwendig, die Dehnungskurve, vor allem aber die *makroskopische* Ablgeitung einer näheren Analyse zu unterwerfen und auf das Zustandekommen des Gleitvorganges einzugehen.

Dementsprechend soll im folgenden versucht werden, an Hand bekannter und neu mitzuteilender Tatsachen zusammenzustellen, was über den Mechanismus des Gleitvorganges gesagt werden kann. Es ergeben sich dabei wichtige Aufschlüsse über die Natur und Wirkungsweise jener Kerbstellen, die nach „Z. K. I" neben den Beckerschen Spannungsschwankungen eine ausschlaggebende Rolle in der Kristallplastizität spielen müssen und deren Einfluß in bestimmten Fällen die durch die Beckersche Formel gegebene Abhängigkeit ganz überdecken kann.

Im folgenden soll zuerst die Versuchsanordnung beschrieben und dann einige zur Diskussion der Versuche notwendige theoretische Vorstellungen entwickelt werden.

2. *Die Versuchsanordnung.*

Die zu den Dehnungsversuchen verwendeten Zinkkristalle sind mit dem Ziehverfahren hergestellt worden; Ausgangsmaterial war Zink „Kahlbaum". Eine Versuchsreihe mit dem „spektroskopisch reinen" Zink der New Jersey Zinc Co.[1]) war beabsichtigt, konnte aber nicht mehr durchgeführt werden, da die Versuche aus äußeren Gründen vorzeitig abgebrochen werden mußten; darunter dürfte aber mehr der Umfang als die Zuverlässigkeit der aus ihnen gezogenen Folgerungen gelitten haben.

Die hergestellten Einkristalle waren etwa 30 cm lang; die Versuche wurden mit Abschnitten von 1,5 bis 2 cm Länge ausgeführt. Der Dehnungsapparat ist aus einem Polanyischen Fadendehnungsapparat umgebaut worden; während des Versuchs oder zwischen zwei Versuchen konnte der den Kristall enthaltende Teil des Apparates von einem Temperaturbad

[1]) Für die Überlassung einer Probe spektroskopisch reinen Zinks bin ich der New Jersey Zinc Co. zu großem Dank verpflichtet.

umgeben werden. Die Badflüssigkeit befand sich in einem Dewar-Becher und bestand aus Paraffinöl; sie konnte elektrisch geheizt werden.

Besondere Sorgfalt ist verwendet worden, um während der Versuche, der Erholung und des Temperns merkliche Zugspannungen, vor allem aber jede Spur von Druckspannungen, die Knickung verursachen könnten, vom Kristall (der stets im Dehnungsapparat eingespannt war) fernzuhalten. Beim Anbringen oder Entfernen eines Temperaturbades ist die Spannung durch Nachdrehen der Mikrometerscheibe an der unteren Klemme so reguliert worden, daß auf den Kristall immer eine Zugspannung wirkte, die etwa $^1/_5$ bis $^1/_3$% der Streckgrenze betrug. Um während der Erholung des im Apparat eingespannten Kristalls Spannungsschwankungen infolge der Schwankung der Zimmertemperatur zu vermeiden, sind die Zug- und Druckstäbe des Dehnungsapparates teils aus Messing, teils aus Eisen verfertigt worden, so, daß das Ganze thermisch kompensiert war. Dem Zweck der Messungen entsprechend wurde besonders dafür gesorgt, daß Erschütterungen des Apparates nicht auftraten.

Hauptziel der Versuche war, den Einfluß der Vorgeschichte (vorangehende Dehnung, Erholung, Tempern) auf die Dehnungskurve zu studieren. Damit möglichst viele Versuche mit einem Kristallstück ausgeführt werden können, mußte die Dehnung je Versuch verhältnismäßig klein gewählt werden. Sie betrug 0,4 bis 1,7%; größere Dehnungen sind zu dem verfolgten Zweck unnötig, da nach Überschreitung der Streckgrenze mit ihren charakteristischen Erscheinungen bald der gleichförmige Anstieg (vgl. „Z. K. II", *6*) beginnt. Andererseits darf der Versuch nicht zu früh unterbrochen werden, weil der allererste Anfangsteil der Kurve nur bei Berücksichtigung des Verhaltens an der Streckgrenze ein übersichtliches Bild gibt. Um den aufgenommenen Teil der Dehnungskurve hinreichend genau auflösen zu können, war es in Ermangelung photographischer Registrierung nötig, mit kleiner Belastungsgeschwindigkeit zu arbeiten. Die Dauer eines Versuchs betrug etwa 10 bis 20 Minuten, die Senkungsgeschwindigkeit der unteren (mit Elektromotor und Mikrometerscheibe angetriebenen) Klemme 0,62 μ je Sekunde.

Die Ausgangsorientierung der Kristalle war eine mittlere (40 bis 60° zwischen hexagonaler Achse und Kristallachse); ihre genaue Bestimmung ist für das verfolgte Ziel unwesentlich. Kristalle mit merklicher Knotenbildung sind nicht berücksichtigt worden; die Gitterdrehung je Versuch war deshalb und wegen der kleinen Dehnung nicht groß. Sie war überdies nicht störend, da ihre monoton fortschreitende Wirkung vom Einfluß abwechselnder Vorbehandlung leicht getrennt werden konnte (vgl. Fig. 6).

3. *Makroskopische und wahre Abgleitung.*

Die Gleitung findet nie gleichmäßig an allen Stellen des Kristalles statt. Ist $g(z)\,\mathrm{d}z$ die Relativverschiebung zweier Gleitebenen, die in der Entfernung z von einer Bezugsgleitebene liegen und deren (sehr kleiner) Abstand voneinander dz ist, so ergibt sich die *makroskopische* Abgleitung zu

$$x = \frac{\int_0^h g(z)\,\mathrm{d}z}{h}; \tag{2}$$

h ist hierin der senkrechte Abstand der durch die beiden Enden des Kristalls gehenden Gleitebenen. $g(z)$ soll die *wahre Abgleitung* genannt werden.

Für den praktisch wichtigen Fall, daß Gleitvorgänge nur an n Stellen des Kristalls stattfinden, wobei die Abgleitung der k-ten Stelle x_k ist, geht (2) über in

$$x = \frac{1}{h}\sum_{k=1}^{n} x_k. \tag{3}$$

Entsprechende Beziehungen gelten für die *makroskopische Gleitgeschwindigkeit* u:

$$u = \frac{\int_0^h w(z)\,\mathrm{d}z}{h}, \tag{4}$$

wo die *wahre Gleitgeschwindigkeit*

$$w(z) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[g(z)] \tag{5}$$

ist. Für den Fall von n diskreten Gleitstellen wird die Gleitgeschwindigkeit zur Zeit t

$$u(t) = \frac{1}{h}\sum_{k=1}^{n} u_k(t) \tag{6}$$

mit

$$u_k(t) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[x_k(t)]. \tag{7}$$

Besteht die Deformation aus einzelnen kurzdauernden Gleitvorgängen, deren Zahl während der Zeit t n sein soll und deren k-ter die Abgleitung x_k bewirkt, so ist die mittlere makroskopische Gleitgeschwindigkeit

$$u_m = \frac{1}{h \cdot t}\sum_{k=1}^{n} x_k. \tag{8}$$

Ist x_m der Mittelwert der x_k, so lautet (8):

$$u_m = \frac{n}{h \cdot t}\, x_m. \tag{9}$$

Angenommen, im Kristall findet nur an einer einzigen Stelle, in einer *Gleitzone* von der Dicke d eine Gleitung statt (Fig. 1). Es ist klar, daß die sich nach der Formel (4) bzw. (6) berechnende makroskopische Gleitgeschwindigkeit physikalisch keinen einfachen Sinn hat, da die zu ihrer Berechnung nötige Größe h auch die (an sich beliebig großen) an der Deformation unbeteiligten Teile des Kristalls mit enthält. Stellt man also an einem Kristall eine makroskopische Abgleitung x bzw. eine makroskopische Gleitgeschwindigkeit $u = \frac{dx}{dt}$ fest, so entsteht vor allem die Aufgabe, zu bestimmen, wie sich diese Abgleitung bzw. Gleitgeschwindigkeit auf die verschiedenen Teile des Kristalls verteilt, mit anderen Worten, aus der *makroskopischen* Abgleitung bzw. Gleitgeschwindigkeit unter Hinzunahme anderer Anhaltspunkte die *wahre* Abgleitung bzw. Gleitgeschwindigkeit zu rekonstruieren.

Während gegenwärtig noch keine Möglichkeit zur vollständigen Lösung dieser Aufgabe bekannt ist, kann man in einem speziellen Falle wenigstens den unangenehmsten Teil der in der makroskopischen Abgleitung steckenden Unbestimmtheit beseitigen. Es ist anzunehmen, daß in einem Kristall im allgemeinen gleichzeitig mehrere voneinander ganz unabhängige Gleitvorgänge an verschiedenen Stellen im Gange sind; man hat also bereits viel gewonnen, wenn es gelingt, *einen* solchen *elementaren Gleitvorgang* allein zu untersuchen. Das ist nun möglich geworden bei der sprunghaften Dehnung. Der einheitliche gesetzmäßige Verlauf eines Sprunges zeigt, daß es sich um einen *einheitlichen, kausal zusammenhängenden* Gleitvorgang handelt[1]); ohne über die räumliche Lokalisation des Sprunges Näheres zu wissen, kann man aus ihrer Größe, zeitlichem Verlauf usw. bereits wichtige Schlüsse auf die Natur des plastischen Gleitens ziehen (vgl. *7, 9ff.*).

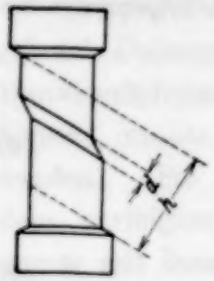


Fig. 1.

4. Die Ausbreitung des lokalen Gleitvorganges.

Mit der Beckerschen Formel wurde ursprünglich die Annahme verbunden, daß jede „kritische Spannungsschwankung" (die die im Gleitsystem wirkende Schubspannung in einem hinreichend großen Bereich vom Volumen V über die theoretische Schubfestigkeit S hebt) zu einer winzigen Abgleitung Anlaß gibt, die nach Abklingen der Spannungsschwankung aufhört. Die Gleitgeschwindigkeit ist dann der Zahl kritischer

[1]) R. Becker u. E. Orowan, ZS. f. Phys. **79**, 566, 1932.

Spannungsschwankungen in der Zeiteinheit proportional, die durch den Boltzmannschen Ausdruck gegeben ist.

Man kann versuchen, nähere Vorstellungen über die Art und Weise zu bilden, wie die kritische Spannungsschwankung zur Betätigung der ganzen Gleitebene führt[1]). Zunächst tritt offenbar ein *lokales Gleiten* in dem von der Spannungsschwankung erfaßten Bereich ein; sie kann sich auf den im Schwankungsvolumen liegenden Teil (von der Größenordnung $V^{2/3}$) einer einzigen Gleitebene beschränken, die eintretende *lokale Abgleitung* wird nur selten mehr als eine Gitterteilung betragen. Die von der lokalen Gleitung erfaßten Teile der beiden Gleitebenenufer sind nun bestrebt, die noch nicht geglittenen Teile vor sich zu schieben

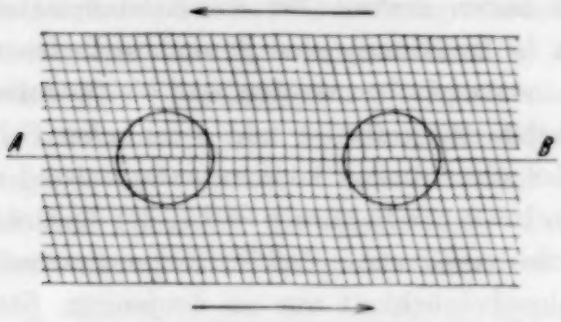


Fig. 2.

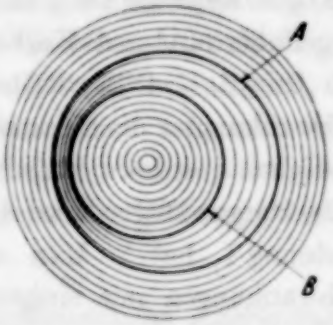


Fig. 3.

Fig. 2. Schematisches Bild einer lokalen Gleitung; Schnitt in der Gleitrichtung senkrecht zur Gleitebene. Das Netz war vor der Beanspruchung geradlinig und orthogonal; die Versetzungszonen sind umkreist. Das Netz läßt die hohen Schubspannungen in der Gleitebene innerhalb der Versetzungszonen nicht erkennen.

Fig. 3. Schematisches Bild einer lokalen Gleitung: Ansicht eines Gleitebenenufers. Vor der Beanspruchung waren die Kreise konzentrisch. Zwischen den Kreisen *A* und *B* die Versetzungszone.

bzw. hinter sich zu ziehen; sie erzeugen also an den in der Gleitrichtung vor ihnen liegenden Stellen eine Druckspannung, hinten eine Zugspannung (Fig. 2 und 3) und seitwärts Schubspannungen in Ebenen, die senkrecht auf der Gleitebene stehen. Dadurch entstehen in denjenigen Teilen der Gleitebene, die an die lokale Gleitstelle angrenzen, starke zusätzliche Schubspannungen, welche die von der Belastung herrührende Schubspannung erhöhen. Infolgedessen wächst nun die Wahrscheinlichkeit einer erneuten kritischen Spannungsschwankung in der Zone um die lokale Gleitstelle herum sehr stark an und die rasch eintretenden thermisch angestoßenen Gleitvorgänge dehnen den von der Gleitung erfaßten Teil der Ebene weiter aus. Zwischen diesem und dem noch nicht berührten Teil der Gleitebene bildet sich also eine Zone mit starken Spannungen, in der die Wahrscheinlich-

[1]) Diese Darstellung folgt im wesentlichen der Diplomarbeit des Verf. (Technische Hochschule Berlin, 1929).

keit einer kritischen Spannungsschwankung in der durch die Belastung angegebenen Richtung stark erhöht ist und die sich deshalb von der ersten Gleitstelle ausgehend wellenförmig ausbreitet. Ist sie am Rande der Gleitebene angekommen, so hat der Vorgang sein Ende gefunden und der Zustand der Gleitebene ist derselbe wie vorher (abgesehen von den Gitterzerstörungen, die sich in der Verfestigung bemerkbar machen).

Die Übergangszone zwischen dem geglittenen und dem noch nicht geglittenen Teil der Ebene, die hier durch die in ihr auftretenden zusätzlichen Spannungen gekennzeichnet wurde, ist vom gittergeometrischen Standpunkt offenbar mit den von Polanyi beschriebenen *Versetzungen*[1]) identisch. *Die Polanyischen Versetzungen vermitteln also die Ausbreitung der Gleitvorgänge im Gitter*; sie haben deshalb für die Kristallplastizität gegenüber anderen Kerbstellen (z. B. Rissen) eine besondere Bedeutung.

In „Z. K. I", *2*, ist bereits hervorgehoben worden, daß die Spannungsschwankungen die Spanne zwischen theoretischer und technischer Schubfestigkeit nur zum kleineren Teil überbrücken können, entsprechend dem erfahrungsmäßigen Wert des Beckerschen Faktors $p = S/s$, der die Größenordnung 1 hat. Man muß also annehmen, daß kritische Spannungsschwankungen mit einiger Wahrscheinlichkeit nur an denjenigen Stellen auftreten können, an denen infolge der Wirkung benachbarter Kerbstellen die Schubspannung sehr stark (gegenüber dem makroskopischen Wert um 1 bis 4 Zehnerpotenzen) erhöht ist. Nach eingetretener lokaler Gleitung werden diese Stellen mehr oder weniger entspannt und die Zone hoher Schubspannung breitet sich als Vorbote des fortschreitenden Gleitvorganges weiter aus. Man kann also sagen, *die Kerbwirkung der im Kristall vorhandenen Kerbstellen breitet sich in Gestalt von Versetzungen in der Gleitebene aus.*

5. Das Übergreifen des Gleitvorganges auf benachbarte Gleitebenen.

Nach dem vorangehenden müßte die durch eine kritische Spannungsschwankung erzeugte Abgleitung annähernd der lokalen Abgleitung gleich sein; sie könnte also kaum mehr als eine Gitterverteilung betragen.

Diese Folgerung steht im schärfsten Gegensatz mit den Erfahrungen, die bei der sprunghaften Dehnung gemacht wurden. Der einzelne Sprung ist nach dem eben gesagten ein kausal zusammenhängender Vorgang mit gesetzmäßigem zeitlichen Verlauf; die von ihm erzeugte Abgleitung kann aber Zehntausende, ja unter Umständen Millionen von Gitterteilungen

[1]) Vgl. die ausführliche Darstellung von M. Polanyi in diesem Heft der ZS. f. Phys.

betragen. Die Ursache dieser Unstimmigkeit liegt offenbar in der unbegründeten Annahme, daß der Gleitvorgang sich auf eine einzige Ebene beschränkt. Schon die Tatsache, daß selbst bei der Gleitpaketenbildung niemals scharfe Treppen auftreten, zeigt deutlich, daß so große Abgleitungen, wie die der einzelnen Sprünge, nie in einer einzigen Gleitebene stattfinden[1]). In der Tat beschränkt sich die spannungserhöhende Wirkung der ursprünglichen Kerbstelle sowie der daraus entstandenen wandernden Versetzungen nicht auf *eine* Gleitebene, sondern sie greift auch auf die benachbarten Gleitebenen über. Berücksichtigt man, daß der Gleitvorgang sich in den verschiedenen benachbarten Parallelebenen nicht zeitlich und räumlich gleichlaufend abspielen kann, so hat man eine Erklärung für die Größe des durch *eine* kritische Spannungsschwankung ausgelösten Gleitvorganges. Auch wenn der Spannungszustand in einer Gleitebene durch Hinauslaufen der Versetzungen zum Rande ganz „geglättet" wäre, wird doch die Rückwirkung der Versetzungen der Nachbarebenen bald neue Gleitvorgänge hervorrufen. Danach könnte die Gleitung kaum je zur Ruhe kommen, wenn nicht die mit der Gleitung einhergehenden Gitterzerstörungen (Verfestigung) die Ebenen blockieren würden.

6. Die Gleitzonendoppelbrechung und der asymmetrische Asterismus.

Bei der Belastung von Steinsalz[2]) und verwandten Kristallen[3]) entstehen nach Erreichen einer mehr oder weniger bestimmten, im Gleitsystem wirkenden Schubspannung optisch doppelbrechende Schichten, die längs der Gleitebenen verlaufen. Schreibt man die Doppelbrechung inneren Spannungen zu, so sind im wesentlichen Zug- bzw. Druckspannungen anzunehmen, die parallel zur Gleitrichtung wirken und deren Größenordnung der theoretischen Festigkeit nahekommt[2]).

Diese Spannungen sind offenbar mit denjenigen zusätzlichen Spannungen zu identifizieren, die während der Ausbreitung des Gleitvorganges in den Versetzungszonen wirken. Aus *4*, *5* und Fig. 2 geht hervor, daß die Versetzungszonen Gebiete mit den zur Erklärung der Doppelbrechung erforderlichen Zug-, Druck- und Schubspannungen enthalten: daß die Größenordnung dieser Spannungen in die Nähe der theoretischen Festigkeiten kommt, zeigt der in „Z. K. I", *2* auf Grund der Beckerschen Versuche berechnete Wert des Kerbwirkungsfaktors q, der auch für die Versetzungen gelten muß.

[1]) Man sieht das besonders schön an der (1600fach vergrößerten) Fig. 4 der Arbeit von M. Straumanis, ZS. f. Krist. (A) **83**, 29, 1932. — [2]) I. W. Obreimow u. L. W. Schubnikoff, ZS. f. Phys. **41**, 907, 1927. — [3]) W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 135, 1932.

Umgekehrt bietet die Gleitzonendoppelbrechung ein bequemes Mittel zur direkten Beobachtung der Entstehung und Ausbreitung von Gleitzonen. Man sieht aus ihr, daß eine Gleitzone schon eine beträchtliche Dicke erreichen kann, bevor sie, von einer Stelle ausgehend, den ganzen Kristall durchsetzt hat[1]). Auch liegt sie meist nicht genau parallel zu den Gleitebenen[2]); es ist jedoch verfrüht, hieraus auf einen „nichtkristallographischen Charakter der Kristallplastizität"[3]) zu schließen, da die von der Gleitung erfaßten Kristallteile (die *Gleitzonen*) nicht von *Gleitebenen* begrenzt zu sein brauchen.

Die hohen Schubspannungen der Versetzungszone lassen sich noch auf eine andere Art nachweisen. Durch elastische Schiebung erhält das das Steinsalzgitter eine monokline Symmetrie; da die besonders starken Schiebungen der Versetzungszone eine sehr ausgesprochene Vorzugsorientierung besitzen, erfolgt die Verschmierung der Interferenzpunkte eines Laue-Diagramms nicht an allen gleichwertigen Punkten in der gleichen Weise, sondern mit einer durch die Deformation gegebenen Asymmetrie. Ein solcher „asymmetrischer Asterismus" ist von Seljakow an verformten Steinsalzkristallen festgestellt worden[4]). Er kann offenbar nicht dadurch erklärt werden, daß man den Kristall als abwechselnd aus kubischen und monoklinen *Schichten* bestehend annimmt[5]), da die übertragene Kraft und damit die mittlere elastische Schiebung in jedem Querschnitt die gleiche sein muß. Man muß also annehmen, daß in jeder Gleitebene fastkubische und monokline Teile miteinander abwechseln, wie es nach der in *4* bzw. *5* entwickelten Vorstellung der Fall sein muß.

7. Die Interpretation der Beckerschen Formel.

Die große mit einem Sprung verbundene Abgleitung zeigt, daß die makroskopische Abgleitung nicht in zahlreiche mikroskopische Gleitvorgänge zerlegt werden kann, die voneinander ganz unabhängig durch je eine kritische Spannungsschwankung angestoßen werden. Die erste kritische Spannungsschwankung regt vielmehr eine ganze Lawine von Gleitvorgängen an, die sich über größere Bereiche des Kristalls erstrecken und erst durch die Verfestigung zum Stillstand gebracht werden. Um einen anschaulichen Vergleich zu gebrauchen: während nach der ursprünglichen Interpretation der Beckerschen Formel das plastische Gleiten

[1]) I. W. Obreimow u. L. W. Schubnikoff, ZS. f. Phys. **41**, 907, 1927. — [2]) W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 135, 1932. — [3]) A. Smekal, Phys. ZS. **34**, 633, 1933. — [4]) N. Seljakow, ZS. f. Phys. **76**, 535, 1932. — [5]) Entsprechend Fig. 3 bei N. Seljakow, a. a. O.

jenen photochemischen Reaktionen analog ist, bei denen jedes Lichtquant *eine* molekulare Umsetzung bewirkt, entspricht der Gleitvorgang in Wirklichkeit etwa der Chlorknallgasreaktion, wo das Lichtquant eine lange *Kette* von Umsetzungen einleitet, die erst durch eine Störung (Verunreinigungs- oder Wandwirkung) abreißt.

Da also die Vorstellung, die ursprünglich zur Beckerschen Formel geführt hat, keine Möglichkeit zur Erklärung der kausal ablaufenden großen Abgleitungen der sprunghaften Dehnung bietet, entsteht die Notwendigkeit, sie einer Revision zu unterwerfen.

Nennt man die Gesamtheit der Gleiterscheinungen, die von einer einzigen ursprünglichen lokalen Gleitung angestoßen wurden, einen *elementaren Gleitvorgang*, so kann man sagen, daß die makroskopische Gleitgeschwindigkeit bestimmt ist: erstens durch die *Zahl* der sekundlich anspringenden elementaren Gleitvorgänge, und die von ihnen erzeugte *elementare Abgleitung*; zweitens durch die *Gleitgeschwindigkeit* eines Elementarvorganges (als Funktion der Zeit). Für die *mittlere* makroskopische Gleitgeschwindigkeit während einer Zeit, die groß ist gegen die Lebensdauer eines Elementarvorgangs, braucht man nur die Angaben erster Art, gemäß Gleichung (9). Nimmt man an, daß die Elementarvorgänge sich in sehr kurzer Zeit abspielen und sehr rasch aufeinanderfolgen, so fällt die auf eine kurze Zeitspanne bezogene mittlere Gleitgeschwindigkeit mit dem beobachteten „Momentanwert" zusammen und dieser ist dann, entsprechend der ursprünglich mit der Beckerschen Formel verknüpften Vorstellung, einfach der sekundlichen Zahl kritischer Spannungsschwankungen proportional. — In Wirklichkeit kann aber der elementare Gleitvorgang eine Dauer haben, die mit der Versuchsdauer vergleichbar ist; dehnt sich z. B. ein einziger Elementarvorgang allmählich über den ganzen Kristall aus, so hat die (makroskopische) Gleitgeschwindigkeit nichts mehr mit der Häufigkeit des Anspringens neuer Elementarvorgänge zu tun, sondern sie ist durch die Gleitgeschwindigkeit des Elementarvorganges gegeben.

Nach *5* besteht der elementare Gleitvorgang mikroskopisch in dem Wandern der Versetzungen, die geglittene und nicht geglittene Stellen voneinander trennen; das Wandern entsteht aber durch Gleitvorgänge in der Versetzungszone, die durch thermische Spannungsschwankungen angestoßen werden. Die Gleitgeschwindigkeit des Elementarvorganges ist also thermisch bedingt, und sie wird offenbar durch denselben Boltzmannschen Ausdruck gegeben, der auch die Häufigkeit des Neuanspringens

von Elementarvorgängen angibt; nur der Wert der Konstanten C und der mikroskopischen Schubspannung s ist in beiden Fällen verschieden (die vom Gleiten selbst erzeugte Versetzung wird im allgemeinen eine andere „Kerbwirkung" haben, als die ursprünglich vorhandenen Kerbstellen, von denen der Elementarvorgang ausgeht).

Die Beckersche Formel (1) gibt also nicht nur die *Häufigkeit* des Anspringens elementarer Gleitvorgänge an, sondern auch die *Geschwindigkeit* des einzelnen Gleitvorganges. — Beobachtungen des sprunghaften Fließens von Zinkkristallen[1]) zeigten, daß in der Tat beide Größen eine Temperaturabhängigkeit haben, wie sie dem Charakter der Beckerschen Formel entspricht; mit wachsender Temperatur nimmt sowohl die Häufigkeit der Sprünge, als auch ihre Geschwindigkeit äußerst rasch zu (gleiche Spannung vorausgesetzt).

Während nun die durch (1) gegebene Abhängigkeit der *Gleitgeschwindigkeit* des Elementarvorganges von Temperatur und Schubspannung sich unmittelbar auf die makroskopische Gleitgeschwindigkeit übertragen kann, ist das bei der *Häufigkeit* der Elementarvorgänge eigenartigerweise nicht der Fall. Die Ansprungwahrscheinlichkeit hängt nämlich äußerst stark von der mikroskopischen Schubspannung s, also vom Kerbwirkungsfaktor der anstoßenden Kerbstelle ab[2]). Nun sind erfahrungsgemäß die wirksamsten Kerbstellen wohl in sehr kleiner Zahl vorhanden[3]); erreicht also die Belastung einen Wert, bei dem die wenigen allerwirksamsten Kerbstellen gerade aktiv werden, so ist die Ansprungwahrscheinlichkeit der übrigen noch praktisch Null. Daraus folgt, daß die Zahl der neuanspringenden Elementarvorgänge im wesentlichen davon abhängen wird, wieviel Kerbstellen im Laufe der Belastungssteigerung aktionsfähig werden. Nur wenn eine größere Zahl etwa gleich wirksamer Kerbstellen vorhanden ist, kann der Einfluß thermischer Spannungsschwankungen in den Vordergrund treten.

Die Gültigkeit der Beckerschen Formel für die Ansprungwahrscheinlichkeit elementarer Gleitvorgänge könnte auch noch aus einem anderen Grunde nicht zu ihrer Gültigkeit für die makroskopische Gleitgeschwindigkeit führen. Der Elementarvorgang wird durch die Verfestigung beendet; diese dürfte aber von der Temperatur abhängen, vielleicht in der Weise,

---

[1]) R. Becker u. E. Orowan, a. a. O. — [2]) Diese Abhängigkeit ist für die Gleitgeschwindigkeit des Elementarvorganges ebenso stark; hier wird aber s durch die Kerbwirkung der vom Gleitvorgang selbst geschaffenen Versetzungen bestimmt, die überall dieselbe ist (vgl. *12*). — [3]) O. Reinkober, Phys. ZS. **32**, 243, 1931, Fig. 3; E. Orowan, ZS. f. Phys. **82**, insbes. S. 261, 1933.

daß bei höherer Temperatur die Wärmebewegung ein weniger gewaltsames Gleiten mit kleineren Gitterzerstörungen bewirkt. (Dieser Einfluß ist mit dem der Erholung nicht zu verwechseln.) Auf jeden Fall ist aber zu erwarten, daß die elementare Abgleitung von der Temperatur abhängt und mit ihr dann auch die Konstante C der Beckerschen Formel.

Springen zu Beginn der Dehnung immer neue Gleitvorgänge an, während ihr Absterben noch nicht merklich ist, oder breitet sich die Gleitzone rasch aus, so kommt eine besonders steile Zunahme der makroskopischen Gleitgeschwindigkeit mit der Belastung zustande, da nicht nur die Geschwindigkeit der einzelnen Elementarvorgänge, sondern auch ihre Zahl mit der Spannung wächst. Auf diese Weise ist wohl der in „Z. K. II", Fig. 2b dargestellte plötzliche Anstieg der Gleitgeschwindigkeit zu erklären.

8. Die sprunghafte Dehnung.

Wenn der an einer Stelle angestoßene Gleitvorgang die Fähigkeit besitzt, sich nach den Nachbarebenen auszubreiten, so entsteht die Frage, wo dieser Vorgang schließlich Halt machen wird? Wäre der Kristall völlig frei von solchen Fehlern, die die Gleitebenen blockieren (außer den normalen, verfestigungserzeugenden Fehlern muß man z. B. eingelagerte kleine Kristallkörper oder aus Verunreinigungen gebildete eutektische Ausscheidungen dazu rechnen), so müßte der Gleitvorgang sich nach und nach auf den ganzen Kristall ausdehnen. Tatsächlich kommt es vor, daß die Gleitung, von einer Einschnürung ausgehend, oder auch ohne merkliche Einschnürungsbildung, den größten Teil des Kristalls praktisch stetig ergreift. In anderen Fällen, und zwar sicher bei der sprunghaften Dehnung, bleibt aber der Gleitvorgang nach kurzer Zeit stehen. Es liegt also nahe, anzunehmen, daß Kristalle, die sprunghafte Dehnung zeigen, zahlreiche durch Unvollkommenheiten blockierte Gleitebenen enthalten. Springt ein Gleitvorgang an, so kann er sich nur bis zur nächsten blockierten Ebene fortpflanzen und bleibt dann wegen der eintretenden Verfestigung allmählich stehen.

Diese Auffassung wird dadurch unterstützt, daß man in den meisten bisher bekannten Fällen sprunghafter Dehnung berechtigt ist, die Anwesenheit solcher blockierender Fehler anzunehmen. In einem Falle wurde beobachtet[1]), daß sprunghafte Dehnung besonders ausgeprägt auftrat, wenn der Kristalldraht vor der Dehnung hin und her gebogen wurde; je stärker die Schädigung war, um so kleiner schienen die Sprünge zu werden. In

[1]) R. Becker u. E. Orowan, a. a. O.

einem anderen Falle[1]) wurden die Zinkkristalle zwar besonders sorgfältig behandelt und aus sehr reinem Material hergestellt; man muß aber auch hier die Anwesenheit blockierender Fehler annehmen, da die Kristalle mit sehr großer Geschwindigkeit aus der Schmelze gezogen wurden (60 cm/Std.). Es ist nun bekannt, daß hohe Ziehgeschwindigkeit unvollkommene Kristalle mit hohem Gleitwiderstand liefert[2]).

Neben der beschränkten Abgleitung ist das kennzeichnende Merkmal der sprunghaften Dehnung das plötzliche beschleunigte Losgehen des Gleitvorganges; diese Erscheinung wird in *10*, ff. erörtert werden. Unabhängig von der Frage nach dem Anspringen des Vorganges kann man aber einsehen, daß die Vorstellung von der räumlichen Begrenzung des Gleitvorganges zusammen mit der schematisierten Fließfunktion aus „Z. K. II", Gl. (12) bereits ausreichen muß, vom zeitlichen Verlauf des Sprunges Rechenschaft zu geben. Die Gleitgeschwindigkeit hat bei Benutzung der erwähnten Fließfunktion den Wert

$$\frac{\mathrm{d}\,x}{\mathrm{d}\,t} = a\,(\sigma - c - b\,x); \tag{10}$$

vernachlässigt man (bei kleinen Sprüngen) die durch die Konstruktion des Polanyi-Apparates bedingte Änderung der Spannung s während des Sprunges, so liefert die Integration von (10)

$$-\frac{1}{b}\cdot \ln(\sigma - c - b\,x) = a\,t + C.$$

Für $t = 0$ sei $x = 0$; dann wird $C = -\frac{1}{b}\cdot \ln(\sigma - c)$ und

$$-\frac{1}{b}\cdot \ln\left(\left(1 - \frac{b\,x}{\sigma - c}\right)\right) = a\,t$$

oder

$$x = \frac{\sigma - c}{b}\cdot\left(1 - e^{-\frac{a}{b}\cdot t}\right). \tag{11}$$

Diese Funktion entspricht im Charakter durchaus den photographisch registrierten Kurven[3]); der einzige merkliche Unterschied rührt wohl daher, daß in (11) die „Beschleunigungsperiode" (die Bildung neuer Versetzungen und die Ausdehnung der Gleitzone) nicht berücksichtigt ist.

---

[1]) E. Schmid und M. A. Valouch, ZS. f. Phys. **75**, 531, 1932. — [2]) Siehe *9*; vgl. W. Boas u. E. Schmid, ebenda **54**, 16, 1929. — [3]) R. Becker u. E. Orowan, a. a. O.

9. Die miterzeugte Verfestigung der mit hoher Ziehgeschwindigkeit hergestellten Kristalle.

Um weitere Aufschlüsse über den Mechanismus des Gleitens, namentlich über die Entstehungsbedingungen der sprunghaften Dehnung, zu erhalten, sind Versuche ausgeführt worden, deren Zweck war, die Abhängigkeit der Dehnungskurve von der Vorbehandlung festzustellen und insbesondere Kristalle mit ursprünglich glatter Dehnungskurve durch geeignete Vorbehandlung zu sprunghaftem Gleiten zu veranlassen.

Alle Kristalle sind mit der hohen Ziehgeschwindigkeit 50 cm/Std. hergestellt worden; sie enthielten also[1]) gleitungshindernde Fehlstellen. Diese sind durch wochen- oder monatelange Aufbewahrung bei Zimmertemperatur nicht beseitigt worden, wohl aber durch kurzes Tempern (30 bis 60 Minuten, bei 200 bis 260° C[2]). Dementsprechend steigen die ersten Dehnungskurven nicht vorgetemperter Kristalle sehr steil an (Fig. 4, 5 und 7); ein einziges Tempern genügt aber, den Kristall endgültig in den weichen („normalen") Zustand zu überführen, in den er dann nach beliebiger Verfestigung durch paartägige Erholung bei Zimmertemperatur zurückkehrt[3]).

Die nächstliegende Erklärung hierfür wäre die, daß der rasch gezogene Kristall Baufehler enthält, die den Gleitwiderstand ebenso erhöhen, wie die beim Gleiten entstehenden verfestigenden Gitterzerstörungen. Allerdings unterscheidet sich die „miterzeugte" Verfestigung von der bei der Verformung entstandenen dadurch, daß letztere bei einer Erholung von einigen Tagen verschwindet, während die miterzeugte Verfestigung selbst nach monatelanger Aufbewahrung bestehen bleibt. Das erinnert lebhaft an die bekannte Tatsache, daß gegossene Metalle keiner (Oberflächen-) Rekristallisation fähig sind, bevor sie verformt werden.

Das steile Ansteigen der jungfräulichen Dehnungskurve raschgezogener Kristalle würde aber auch eine andere Erklärung zulassen. Besteht die Unvollkommenheit des Kristalls darin, daß in dichter Folge zahlreiche Gleitebenen blockiert sind, so brauchen die zwischen diesen

---

[1]) W. Boas u. E. Schmid, a. a. O. — [2]) Zur Beseitigung der beim Einspannen des Kristalls im Dehnungsapparat (besonders an den Klemmen) auftretenden Verfestigung wurde zwischen dem Einspannen und dem ersten Dehnungsversuch stets eine mehrtägige Erholung eingeschaltet. — [3]) Beim Tempern wurde der Kristall nie unmittelbar auf hohe Temperatur gebracht, sondern zusammen mit dem Temperaturbad langsam (in 20 bis 25 Minuten), von der Zimmertemperatur ausgehend, angeheizt, damit er noch vor dem Erreichen der (für die in dieser Untersuchung angewendeten sehr kleinen Reckungen entsprechend *hohen*) Rekristallisationsschwelle durch Erholung *seine Rekristallisationsfähigkeit verliert.*

Ebenen liegenden Teile gar nicht verfestigt zu sein, damit der beobachtete Effekt zustandekommt. Die von einer Kerbstelle ausgehende Gleitung kann nämlich in diesem Falle nur einen ganz kleinen Teil des Kristalls (den zwischen zwei benachbarten blockierten Ebenen liegenden) erfassen, also nur eine kleine Abgleitung hervorrufen. Da nun die Zahl der wirksamsten Kerbstellen wahrscheinlich *sehr klein* ist[1]), müssen schon nach einer kleinen Dehnung die weniger wirksamen herangezogen werden, was nur durch entsprechende Erhöhung der Belastung möglich ist. Dieser Effekt kann als „Verfestigung durch Erschöpfung des Kerbstellenvorrates" bezeichnet werden; in etwas abweichender Form ist er von G. I. Taylor[2]) zur Erklärung der Verfestigung im allgemeinen verwendet worden. Ob in unserem Falle diese oder die übliche „wahre" Verfestigung wirksam ist, könnte erst durch weitere Versuche entschieden werden.

10. Das Entstehen sprunghafter Dehnung durch die Vorbehandlung.

Durch das Tempern wird die miterzeugte Verfestigung des Kristalls beseitigt. Während z. B. die Kurve VI/1 (Fig. 4)[3]) noch stetig und steil ansteigt, geht die nach einstündigem Tempern aufgenommene Kurve VI/2 mit einem scharfen Knick in die Horizontale über; die Spannung im Knickpunkt hat offenbar ausgereicht, einen größeren zusammenhängenden Gleitvorgang anzustoßen, den man schon als einen langsam verlaufenden sehr großen Sprung ansehen muß. Die nach 24stündiger Erholung bei Zimmertemperatur aufgenommene nächste Dehnungskurve zeigt zwei völlig ausgeprägte große Sprünge, die man auch bei der (bei 150° C aufgenommenen) Kurve 4 wiedererkennen kann. Nach 24stündiger Erholung ist dann die Kurve 5 entstanden, in der die beiden Sprünge schon ganz scharf sind.

Noch ausgesprochener zeigt dieselben Erscheinungen der Kristall IV (Fig. 5). Die erste Dehnungskurve ist sehr steil; der folgende (bei 260° C gemachte) Versuch verläuft schon unter Spannungsabfall, der nicht durch die Gitterdrehung zu erklären ist (eine Einschnürung trat nicht auf). Nach weiterem halbstündigen Tempern bei 260° C wurde dann die bei Zimmertemperatur aufgenommene Kurve 3 erhalten, mit sehr ausgeprägten und großen Sprüngen. Durch die Verfestigung während dieses

[1]) O. Reinkober, a. a. O.; E. Orowan, a. a. O. — [2]) G. I. Taylor, Trans. Faraday Soc. **24**, 121, 1928. — [3]) Bei allen Dehnungskurven bedeutet die römische Zahl die Nummer des Kristalls, die arabische die Nummer des mit ihm gemachten Dehnungsversuchs; mit einem Stern sind Versuche mit vorangegangenem Tempern, mit zwei Sternen Versuche bei hoher Temperatur (200 bis 270° C) bezeichnet.

Versuchs wurden dann die Sprünge verwischt (Kurve 4), nach wiederholter Dehnung bei hoher Temperatur werden sie aber wieder sehr scharf (Kurve 6). Nochmalige Dehnung bei hoher und dann bei Zimmertemperatur mit darauffolgender 24stündiger Erholung führt dann zu einer Kurve 9, die mit 6 fast genau übereinstimmt.

Ebenso lassen die Versuche am Kristall III (Fig. 6) und X (Fig. 7) erkennen, daß die Dehnungskurve mit ihren als zufällig erscheinenden Einzelheiten nach entsprechender Vorbehandlung oft merkwürdig genau wiederkehrt. Diese auffallende Erscheinung läßt sich nach den Erörterungen

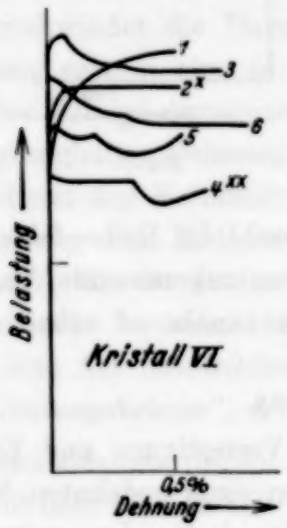


Fig. 4.

Fig. 5.

im vorigen Paragraphen zwanglos deuten. Zerfällt der Kristall in eine Anzahl von Bereichen (die etwa durch blockierte Gleitebenen voneinander getrennt sind), auf die sich der in ihnen angestoßene Gleitvorgang beschränken muß, so hat jeder Bereich seine besondere Dehnungskurve und die makroskopische Dehnungskurve entsteht durch Addition der Beiträge der einzelnen Bereiche. (Wie aus „Z. K. II", hervorgeht, sollte man eigentlich statt der Dehnungskurve die Gleitgeschwindigkeitskurve benutzen; doch kann man sich hier, wo es sich nur um qualitative Folgerungen handelt, mit der Dehnungskurve begnügen, um so mehr, als im Einzelfalle die Gleitgeschwindigkeit eine viel weniger glatte und daher weniger übersichtliche Funktion der Schubspannung ist). Jeder Sprung entspricht nun dem Anspringen eines Bereiches; jeder Bereich hat anderer-

seits ihre wirksamste Kerbstelle von bestimmter Kerbwirkung. Nun braucht man nur anzunehmen, daß die Beschaffenheit der einzelnen Bereiche und der wirksamsten in ihnen liegenden Kerbstelle sich einigermaßen

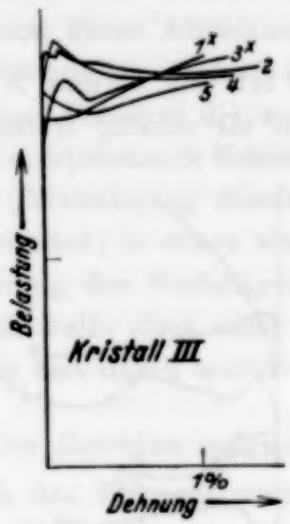


Fig. 6.

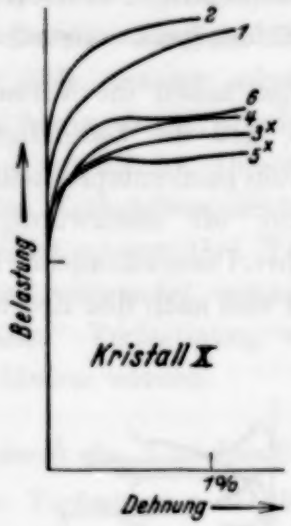


Fig. 7.

erhält; daraus folgt dann unmittelbar, daß sowohl die Reihenfolge, in der die Bereiche in Aktion treten, als auch die ihnen zukommende Abgleitung und damit die Form der Dehnungskurve sich annähernd erhalten muß.

11. *Die Gleitverzögerung.*

Nach den bisherigen Vorstellungen über Verfestigung und Erholung war es selbstverständlich, daß das Liegenlassen eines gedehnten Kristalls nur eine Erholung, also *Rückgang* des Gleitwiderstandes, verursachen kann; eine *Verfestigung* beim Liegenlassen war ganz undenkbar.

Es ist deshalb als Stütze der im Vorstehenden entwickelten Anschauungen von besonderer Bedeutung, daß *eine Erhöhung des Gleitwiderstandes beim Ruhenlassen des Kristalls bzw. nach einer Unterbrechung des Dehnungsversuches sehr wohl auftreten*, ja zusammen mit der sprunghaften Dehnung mit großer Sicherheit hervorgerufen werden kann[1]). Man sieht z. B., daß die Dehnungskurve IV/4 durchwegs bei höheren Spannungen verläuft, als die höchste Spannung, die beim vorangehenden Versuch 3 erreicht wurde; beide Kurven wurden unter ganz gleichen Bedingungen aufgenommen, sie sind nur durch eine Ruhepause von 24 Stunden bei Zimmertemperatur voneinander getrennt. Noch ausgeprägter ist dieser Effekt

[1]) Rekristallisationserscheinungen konnten an den Kristallen, über die in den vorliegenden Mitteilungen berichtet wird, *nicht* beobachtet werden (vgl. Fußnote 3 auf S. 647).

bei den Kurven 8 und 9; ebenso tritt er auf zwischen den Kurven VI/2 und 3 (Fig. 4). Beim Versuch VI/6 zeigt der Kristall keine Spuren von Dehnung, bis eine Spannung erreicht ist, die die höchste beim vorigen Versuch erreichte um 12% übertrifft. Zahlreiche andere Fälle dieses Anwachsens des Gleitwiderstandes während einer Ruhepause sind bei den hier nicht wiedergegebenen Versuchen festgestellt worden.

All diesen Fällen scheint gemeinsam zu sein, daß die zweite Kurve jene Labilität zeigt, die in einer Spannungsabnahme während der Dehnung besteht und den Tatbestand der sprunghaften Dehnung darstellt; E. Schmid hat für sie die treffende Bezeichnung „Gleitentfestigung" geprägt[1]). Offenbar stößt dabei das Anspringen des Gleitvorganges auf irgendwelche Schwierigkeiten, so, daß die Spannung stark erhöht werden muß, damit das Gleiten losgeht; sobald es aber einmal in Gang gekommen ist, verschwindet die Hemmung und die zu ihrer Überwindung erhöhte Spannung erzeugt eine so hohe Gleitgeschwindigkeit, daß die Kraftmeßfeder des Polanyi-Apparates sich teilweise entspannt und so das gewohnte Bild sprunghafter Dehnung produziert. Man kann diese *„Gleitverzögerung"* treffend mit den Keimbildungsschwierigkeiten vergleichen, die bei Phasenumwandlungen (z. B. beim Erstarren einer Schmelze) auftreten. Die „Verfestigung", die die zweite Kurve der ersten gegenüber aufweist, besteht danach nicht in einer tatsächlichen Erhöhung des Gleitwiderstandes; sie ist eine Art *Keimbildungsschwierigkeit*, die sich dem Zustandekommen des „Gleitungskeimes", der lokalen Gleitung, entgegensetzt.

Besonders eindringlich werden diese Verhältnisse durch die Versuchsreihe mit dem Kristall III (Fig. 6) illustriert. Vor den Versuchen 1, 3 und 5 wurde der Kristall eine Stunde lang bei 240 bis 270° C getempert; die Versuche 2 und 4 wurden dagegen nach Ruhepausen von 24 Stunden bei Zimmertemperatur gemacht. Obwohl bei allen Versuchen sprungartige Erscheinungen auftreten, zerfallen sie ganz klar in zwei wohldefinierte Scharen: die nach dem Tempern aufgenommenen Kurven zeigen ansteigenden, die übrigen abfallenden Charakter, und die beiden Scharen vereinigen sich dann nach einiger Gleitung, wenn die Folgen der anfänglichen Gleitverzögerung überwunden sind. Da die Kurven der Reihe nach einmal der einen, dann der anderen Schar angehören, ist der Einfluß einer fortschreitenden Entartung (Gitterdrehung, Rekristallisation, chemische Veränderungen) kaum denkbar. Rekristallisation konnte (nach Ätzen) nicht beobachtet werden.

---

[1]) Nach freundlicher mündlicher Mitteilung von Herrn Prof. Schmid. Vgl. auch W. Boas u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **54**, 16, 1929, insbes. S. 23f.

Neben der relativ kleinen Abgleitung des Elementarvorganges ist das Auftreten der Gleitverzögerung das Hauptmerkmal der gewöhnlichen sprunghaften Dehnung. Ohne Gleitverzögerung könnte wohl bei raschem Absterben und geringer Häufigkeit der elementaren Gleitvorgänge eine treppenförmige Dehnungskurve entstehen; es könnten aber niemals Sprünge unter Spannungsabnahme [1]) oder gar sprunghaftes Fließen [2]) zustande kommen.

12. Fortsetzung.

Die Ursache der bei der Gleitverzögerung vorhandenen Hemmung kann offenbar nicht in einer Erschwerung der anstoßenden lokalen Gleitung durch die Verfestigung des vorherigen Dehnungsversuches bestehen. Aus den mitgeteilten Kurven sieht man sofort, daß die Gleitverzögerung durch eine vorhandene Verfestigung eher abgeschwächt wird; sie erscheint dagegen besonders stark an vollkommen erholten Kristallen.

Man könnte auch daran denken, daß der Gleitvorgang im Innern des Kristalls losgeht und zur Ausbildung einer nicht bis zur Kristalloberfläche durchgehenden Gleitzone führt [3]); die bei der Plastizierung von Steinsalz in Wasser gemachten Erfahrungen könnten dann zur Vermutung führen, daß die Oberfläche einen besonderen Widerstand den Gleitvorgängen entgegensetzt, der erst bei weiterer Spannungssteigerung überwunden wird.

Am naheliegendsten erscheint es aber, die Ursache der Gleitverzögerung in dem *Fehlen hinreichend wirksamer Kerbstellen* zu erblicken. Die Kerbwirkung der sich im Laufe des Gleitvorganges bildenden und ausbreitenden Versetzungen dürfte bei gleicher Spannung und Temperatur immer dieselbe sein (vgl. *13*); ist nun die Kerbwirkung der vor der Belastung im Kristall vorhandenen Kerbstellen erheblich kleiner, so muß man zum Anstoßen des Gleitvorganges die Belastung *über den später (zum Aufrechterhalten des Gleitens) erforderlichen Betrag hinaus erhöhen.*

Diese Vorstellung führte dazu, den Kristall IV nach dem Versuch 12 (vorgetempert) folgender Behandlung zu unterwerfen. Einen Tag nach dem Versuch 12 wurden mit ihm bei 25 bis 35° C drei Fließversuche ausgeführt; die Spannung wurde sehr wenig über die Streckgrenze erhöht und dann der Kristall der Wirkung der Kraftmeßfeder überlassen, die eine sehr kleine Dehnung bewirkte. Dann wurde eine 48stündige Erholung bei Zimmertemperatur eingeschaltet und schließlich der Kristall stufenweise steigender Belastung unterworfen. Die Streckgrenze ist bei den Fließ-

[1]) E. Schmid u. M. A. Valouch, a. a. O. — [2]) R. Becker u. E. Orowan, a. a. O. — [3]) Solche Erscheinungen sind polarisationsoptisch von W. Schütze beobachtet worden (vgl. ZS. f. Phys. **76**, 135, 1932).

versuchen zu 300 (in willkürlichen Einheiten) festgestellt worden. Der Mittelpunkt des unter 45° gedrehten Fadenkreuzes lag stets in unmittelbarer Nähe eines Skalenstriches; wegen der Empfindlichkeit dieser Einstellung hätte eine Dehnung von *einem Zehntausendstel Prozent* festgestellt werden können. Die Belastung wurde in Stufen von je 10 Einheiten von 280 bis zu 380 erhöht, ohne daß in je 8 bis 48 Minuten eine Dehnung festgestellt werden konnte. Die Belastung von 390 (*die also um* 30% *höher war als die Streckgrenze*) konnte der Kristall etwa 5 bis 6 Minuten lang ohne beobachtbare Dehnung tragen; dann trat ein gewaltiger Sprung ein und von da ab floß der Kristall stetig bei einer Spannung, die sich in zwei Stunden von 310 auf 300 gesenkt hat, im Einklang mit dem Ergebnis der vorangehenden Fließversuche.

Im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen, die das Nichtvorhandensein einer strengen Elastizitätsgrenze ergeben haben, wurde damit ein Fall vollständiger Dehnungslosigkeit bis zu Spannungen hinauf, die die normale Streckgrenze des Kristalls erheblich überschritten haben, festgestellt. Natürlich hat die höchste vom Kristall noch getragene Spannung nicht die Bedeutung einer physikalisch sinnvollen reproduzierbaren Elastizitätsgrenze; es handelt sich nur um eine von Fall zu Fall verschieden starke Hemmung der Gleitkeimbildung, ähnlich der Unterkühlung oder Übersättigung. Ist eine solche Gleitverzögerung nicht vorhanden, so kann es nach der Beckerschen Formel keine strenge Elastizitätsgrenze geben; auch eine Gleitverzögerung könnte sich ja nicht unendlich lange aufrechterhalten (bei ungeänderter Belastung), sondern sie wird nach hinreichend langer Zeit durch eine besonders starke Spannungsschwankung beendigt.

Dieser hier in besonders krasser Form angetroffene Effekt läßt sich auch in den Fig. 4 und 5 wiederfinden, so an den Kurven IV/6, IV/9, VI/4 und VI/6; es handelt sich also um eine häufigere Erscheinung. Sie erlaubt eine Folgerung, die oben auf anderem Wege bereits gemacht worden ist („Z. K. II", *5*). Da Gleitverzögerung auch nach einer praktisch vollkommenen Erholung vorkommt und die dabei auftretenden Spannungen die höchste Spannung des vorigen Versuches bedeutend übertreffen können, ist ohne weiteres klar, daß sie (und damit auch die sprunghafte Dehnung) *kein Erholungseffekt sein kann.*

Die auf die Gleitverzögerung folgende sprunghafte Dehnung stellt ein Beispiel jener Labilitätserscheinungen dar, bei denen ein molekularer Vorgang eine makroskopische Änderung auslöst, wie z. B. bei den Keimbildungsvorgängen (vgl. die Wilsonsche Kammer), beim elektrischen Durchbruch (vgl. den Spitzenzähler) u. a.

13. *Die Existenz der Fließfunktion.*

Die bisherigen Ergebnisse ermöglichen es, zur Frage zurückzukehren, wieweit die Annahme einer bestimmten Fließfunktion mit der durch die Sprünge bedingten Unreproduzierbarkeit der Dehnungs- und Gleitgeschwindigkeitskurve vereinbart werden kann.

Es ist vor allem klar, daß eine Fließfunktion sich nur auf die *wahre* Gleitgeschwindigkeit beziehen kann; werden neue Teile des Kristalls vom Gleiten erfaßt, so tritt ihre Gleitgeschwindigkeit additiv zur bisherigen hinzu. Allerdings ist die *Dehnungs-* bzw. *Verfestigungs*kurve diesen additiven Änderungen der Gleitgeschwindigkeit gegenüber, die ihre Größenordnung meist nicht beeinflussen, ziemlich unempfindlich, wie es in „Z. K. I", *3* gezeigt wurde.

Viel größeren Einfluß übt auf die Dehnungskurve (und erst recht auf die Gleitgeschwindigkeitskurve) das Auftreten der Gleitverzögerung aus. In diesem Falle kann das Verhalten des Kristalls auch im Mikroskopischen nicht mehr durch eine Fließfunktion beschrieben werden, obwohl die Beckersche Formel gemäß der oben entwickelten Vorstellungen auch jetzt noch gültig bleiben dürfte, wenn man nur die in ihr vorkommende mikroskopische Spannung s entsprechend der verminderten Kerbwirkung einsetzt. Mit Rücksicht auf unsere Auffassung der Gleitverzögerung als einer Art Keimbildungsschwierigkeit folgt aber hieraus noch nicht die Unmöglichkeit einer Fließfunktion, ebenso wie auch die Annahme eines scharfen Schmelz- oder Siedepunktes durch Unterkühlungs- oder Übersättigungserscheinungen nicht widerlegt wird. Die Frage ist nur, ob *nach* Überwindung der Gleitverzögerung ein reproduzierbares Verhalten im Mikroskopischen erwartet werden kann oder nicht. Sowohl theoretische als auch experimentelle Anhaltspunkte sprechen dafür, daß diese Frage zu *bejahen* ist. Theoretisch kommt es hierbei darauf an, ob die Kerbwirkung der beim Gleiten entstandenen wandernden Versetzungen im Mittel immer dieselbe ist oder noch von der Beschaffenheit der ursprünglichen Kerbstellen abhängt. Nun ist es kaum vorstellbar, daß der ganze lawinenartige Gleitvorgang stets noch den Stempel der anstoßenden Kerbstelle auf sich trägt. Von der *experimentellen* Seite her muß man beachten, daß nach Überwindung der im vorigen Paragraphen beschriebenen großen Gleitverzögerung am Kristall IV das Fließen bei derselben Spannung weiterging, wie *vor* der Gleitverzögerung; ebenso zeigt Fig. 6, daß die beiden *mit* und *ohne* Gleitverzögerung zustandegekommenen Kurvenscharen sich schließlich zu vereinigen scheinen. All das spricht für die Berechtigung der in „Z. K. II" gemachten Annahme, daß es *im Mikroskopischen tatsächlich eine reproduzier-*

bare Fließfunktion gibt und daß die sprungartigen Schwankungen der Gleitgeschwindigkeit nur den Charakter von Keimbildungsschwierigkeiten besitzen.

14. Kristallplastizität und amorphe Plastizität.

Der Unterschied im plastischen Verhalten von Kristallen und von amorphen Körpern (unterkühlten Flüssigkeiten) beschränkt sich nicht auf das Vorhandensein bzw. Fehlen kristallographischer Merkmale (Gleitebenen und Gleitrichtungen). Es besteht außerdem ein grundlegender Unterschied in der Abhängigkeit des Gleitwiderstandes von der Spannung und der Temperatur. Während amorphe Körper im wesentlichen dem Newtonschen Reibungsgesetz folgen (Deformationsgeschwindigkeit proportional der maßgebenden Spannung), ist das Verhalten der Kristalle durch das Schmidsche Schubspannungsgesetz gekennzeichnet: bis zu einer ziemlich scharf bestimmten im Gleitsystem wirkenden Schubspannung erfolgt keine nennenswerte Deformation; nach Überschreitung dieser kritischen Spannung wächst dann die Deformationsgeschwindigkeit so rapide an, daß man nahezu von einer Unabhängigkeit der Spannung von der Deformationsgeschwindigkeit reden kann (ein angenäherter Ausdruck dieses Verhaltens ist die statische Auffassung).

Ebenso groß ist der Unterschied in der Temperaturabhängigkeit des Gleitwiderstandes. Amorphe Körper stellen bei tiefer Temperatur die vollkommensten Beispiele ideal elastischen Verhaltens dar (z. B. Quarzglas); bei Annäherung an ein für sie eigentümliches Temperaturgebiet werden sie aber rasch weich und unfähig, ihre Form auch geringsten Kräften gegenüber zu erhalten. Kristalle sind dagegen, wenn überhaupt, dann auch bei tiefsten Temperaturen deformierbar, sogar bei nicht viel höheren Spannungen; sie bewahren aber bis zum Schmelzpunkt eine überraschende Widerstandsfähigkeit kleineren Kräften gegenüber (es gibt natürlich Übergänge zwischen dem „typischen" Kristall und dem amorphen Körper, so z. B. hochmolekulare organische Stoffe wie Fette usw.). Ein lehrreiches Beispiel für diesen Unterschied bietet die Glühlampentechnik[1]); während polykristalline Wolframdrähte bei Zimmertemperatur fester sind als Einkristalle, da die Nachbarkristallite die freie Betätigung der Gleitebenen hindern, sind bei der Betriebstemperatur der Lampe Einkristalldrähte oder Drähte aus langen, mit großer Berührungsfläche aneinanderstoßenden Kristallen sehr viel widerstandsfähiger. Die Kristallite verschieben sich nämlich bei hoher Temperatur längs der als amorph aufzufassenden Korngrenzen selbst unter der Wirkung kleinster Kräfte.

[1]) R. Becker, ZS. f. techn. Phys. **7**, 547, 1926 insbes. S. 554.

Die prinzipielle Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens von Kristall und amorphem Körper wurde von R. Becker[1]) gegeben. Es dürfte jedoch nicht überflüssig sein, noch etwas ausführlicher auf diese Frage einzugehen. Die Gleitfähigkeit der Kristalle (soweit sie vorhanden) ist offenbar durch die gleichzeitige Anwesenheit folgender beiden Eigenschaften der Gleitebenen gegeben:

1. Eine Verschiebung der Kristallhälften längs der Gleitebene in der Gleitrichtung um das ganzzahlige Vielfache eines Atomabstandes stellt die ursprüngliche mikroskopische Konfiguration wieder her.

2. Die Energieschwelle, die man bei dieser Verschiebung je cm^2 der Gleitfläche überwinden muß, ist *merklich kleiner als die doppelte Oberflächenenergie der Gleitfläche*. Bezeichnet α die Oberflächenenergie einer Kristallfläche, η die beim Gleiten in dieser Fläche in einer bestimmten Richtung je cm^2 zu überwindende Energieschwelle, so dürfte die Größe

$$P = \frac{2\alpha - \eta}{2\alpha} \tag{12}$$

ein Maß für die Gleitfähigkeit der betreffenden Fläche in der betreffenden Richtung darstellen, oder, wenn man sie auf das bevorzugte Gleitsystem eines Kristalls bezieht, *ein Maß für die Plastizität (Verformbarkeit) des Kristalls*. Wäre nämlich $2\alpha \leqq \eta$, so würde die zur Einleitung des Gleitens nötige Arbeit bereits ausreichen zur vollständigen Trennung beider Kristallhälften. Da die Gleitung nicht gleichzeitig in der ganzen Gleitebene erfolgt, braucht die Bedingung $2\alpha \leqq \eta$ noch nicht vollkommene Sprödigkeit zu bedeuten; es ist aber einleuchtend, daß mit abnehmendem (algebraischem) Wert von P die Gefahr eines frühzeitigen oder sofortigen Bruches wächst. Bei Metallen dürfte P besonders groß sein; für ein Gleiten in der Würfelebene von Steinsalz parallel zur Würfelkante ist er dagegen ungefähr -1; das letztere Gleitsystem ist also unmöglich.

Man kann nun verstehen, warum z. B. bei Metallen die Gleitflächen die am dichtesten belegten Netzebenen sind. Je dichter eine Netzebene belegt ist und je weiter von ihr die nächste Parallelebene entfernt ist, um so „glatter" ist das in der Nachbarebene wirkende Kraftfeld, — um so näher steht es dem *ganz glatten* Feld einer gleichmäßig belegten Ebene, für die $\eta = 0$ wäre bei bestimmtem Wert von α. Das Vorhandensein von Ebenen mit besonders glattem Kraftfeld ist offenbar die Ursache der hohen Gleitfähigkeit vieler Kristalle selbst bei Abwesenheit von Wärmebewegung.

Die Schubfestigkeit amorpher Körper beim absoluten Nullpunkt ist viel *größer*, weil es keine „glatten Ebenen" gibt (nicht einmal Ebenen,

[1]) R. Becker, a. a. O., sowie Phys. ZS. **26**, 919, 1925.

die nicht durch zahlreiche Atome oder Moleküle hindurchgehen würden); nach ihrer Überwindung erfolgt *kein Gleiten, sondern Bruch*, weil es keine Identitätsperiode und vor allem keine präformierte Gleitebenen gibt, in denen sich der elementare Gleitvorgang ausbreiten könnte. Daher die Sprödigkeit amorpher Körper bei tiefer Temperatur.

Erhöht man die Temperatur, so ändert sich die Streckgrenze des Kristalls nur wenig; wegen der Größe des Schwankungsvolumens V in (1) sind nämlich kritische Spannungsüberschreitungen bei den in Frage kommenden Temperaturen sehr selten, wenn man die mikroskopische Spannung s nicht in unmittelbare Nähe der Schubfestigkeit S bringt. Die Wärmebewegung kann also die Größenordnung der Streckgrenze im allgemeinen nicht ändern. — Ganz anders bei amorphen Körpern. Während bei Kristallen die Teilchen kaum Platz haben, aneinander vorbeizukommen, so daß man eine große Zahl (die im Volumen V befindlichen) gleichzeitig bewegen muß, damit die elastische Kopplung mit den Nachbarn eine hinreichende Verschiebung erlaubt, sind sie beim amorphen Körper bei erreichbaren Temperaturen schon einzeln beweglich, wie die Erscheinungen der Diffusion zeigen[1]). Faßt man den Faktor neben $1/kT$ im Exponenten der Beckerschen Formel als eine *Aktivierungsenergie* auf, die aufgebracht werden muß, damit eine thermisch angestoßene stabile mikroskopische

[1]) A. Smekal versuchte, die Kristallplastizität als einen durch lokale Spannungserhöhungen begünstigten Diffusionsvorgang aufzufassen (vgl. seine Darstellung in Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., 2. Aufl., Bd. XXIV/2, S. 892ff.; hier weitere Literaturangaben). Die von ihm gemachte Grundannahme, es könne durch Diffusion eine makroskopische Formänderung von Kristallen zustande kommen, dürfte jedoch nicht zutreffen. Betrachtet man beispielsweise einen Riß in einer Gleitebene (Fig. 8a), so können zwar Teilchen das Bestreben

Fig. 8a.

Fig. 8b.

Fig. 8a. Bei Zugbeanspruchung senkrecht oder Schubbeanspruchung parallel zu einem Riß entsteht eine Konzentration freier (elastischer) Energie um den Kerbgrund herum (schraffierte Stellen), die den Dampfdruck dieser Teile erhöht.

Fig. 8b. Infolge ihres höheren Dampfdruckes können die Teile am Kerbgrund nach den weniger gespannten Stellen hin diffundieren bzw. verdampfen, wodurch eine Abrundung der Kerbe entsteht.

haben, die sehr stark gespannten Rißenden zu verlassen und sich an weniger beanspruchten Stellen anzulagern; als Resultat dieses Diffusionsvorganges wird aber keine Betätigung der Gleitebene eintreten, sondern es werden einfach die scharfen Rißenden abgerundet, der Riß „heilt sich aus" und hört damit auf, kerbwirksam zu sein (Fig. 8b). — Aus diesem Grunde kann der von ihm vermutete Effekt auch bei der amorphen Plastizität keine Rolle spielen; diese scheint überhaupt eine ziemlich *unempfindliche* Eigenschaft zu sein, im Gegensatz zur Kristallplastizität und zur Reißfestigkeit amorpher und kristalliner Körper.

Konfigurationsänderung (lokales Gleiten beim Kristall, Platzwechsel beim amorphen Körper) eintritt, so ist diese Aktivierungsenergie ebenso wie der Gewichtsfaktor C für den Elementarprozeß der amorphen Plastizität viel kleiner; die Temperaturkurve springt also hier weniger steil in die Höhe. Ihr Charakter entspricht aber doch der Beckerschen Funktion, wie es die Existenz eines Erweichungsintervalls zeigt.

Es bleibt noch der Unterschied in der Art der Abhängigkeit von der angelegten Spannung zu erklären. — Die Aktivierungsenergie $\frac{V(S-s)^2}{2GkT}$ wird mit der Annäherung der mikroskopischen Spannung an die theoretische Schubfestigkeit sehr rasch erniedrigt[1]); daraus folgt das rasche Ansteigen der Fließgeschwindigkeit bei einer bestimmten Spannung, also die Existenz einer Streckgrenze. Bei den amorphen Körpern ist dagegen die Platzwechselbewegung im wesentlichen thermischen Ursprungs, die Spannung verursacht nur eine Anisotropie von ihr[2]), die im Vergleich zu ihrem Gesamtbetrag klein ist und deshalb linear von der Spannung abhängt. Das wäre die Begründung des Newtonschen Reibungsgesetzes.

15. Zusammenfassung des gewonnenen theoretischen Bildes der Kristallplastizität.

Nach dem obigen kann man sich von der Kristallplastizität folgendes Bild machen.

Würde man die Wärmebewegung vernachlässigen, so müßte bei Überschreitung der theoretischen Schubfestigkeit Gleitung eintreten, deren Geschwindigkeit im wesentlichen nur durch Trägheitswirkungen bestimmt ist (ihre obere Grenze wäre die Schallgeschwindigkeit) und die sich so lange fortsetzen würde, bis infolge der entstehenden Verfestigung die Schubfestigkeit so groß geworden wäre wie die herrschende Schubspannung. Mit einem Wort, *es würde die statische Auffassung gelten.*

Berücksichtigt man die Wärmebewegung, so tritt als grundlegende dynamische Größe die Beckersche Funktion (1) an Stelle der theoretischen Schubfestigkeit. In Fig. 9 stellt OAB das Verhalten des Kristalls bei Vernachlässigung der Wärmebewegung dar (entsprechend der statischen Auffassung); die Gleitgeschwindigkeit ist bis zum Erreichen der theoretischen Schubfestigkeit Null, dann springt sie senkrecht in die Höhe.

---

[1]) Bei den chemischen Vorgängen sind Aktivierungsenergien meist keiner äußeren Beeinflussung zugänglich; hier haben wir aber das Riesenmolekül des Kristalls „in der Hand" bzw. zwischen den Klauen des Dehnungsapparates. — [2]) Dieser Gedanke wurde von R. Becker ausgesprochen anläßlich eines Vortrages vor der Ortsgruppe Berlin der Ges. f. ang. Math. und Mech. (2. 3. 1928).

Der Einfluß der Wärmebewegung besteht nach der Beckerschen Formel in einer Abrundung des Linienzuges OAB; nun kann theoretisch bei jeder Spannung plastische Deformation eintreten, nur ist die Gleitgeschwindigkeit bei kleineren Spannungen wegen der hohen Aktivierungsenergie des lokalen Gleitvorganges (vgl. *14*) verschwindend klein. *Die Streckgrenze ist das durch die Temperaturbewegung verschobene und verwaschene Abbild der theoretischen Schubfestigkeit.*

Berücksichtigt man außerdem die im Kristall vorhandenen Kerbstellen, so hat man die infolge ihrer Kerbwirkung erhöhte Spannung an Stelle der makroskopischen in (1) einzusetzen; man erhält dadurch die Häufigkeit thermisch angestoßener Gleitvorgänge an der Kerbstelle. Um eine lokale Gleitstelle herum bildet sich eine Versetzungszone, die ebenfalls als Kerbstelle wirkt, unter Mitwirkung der Wärmebewegung den Gleitvorgang in der eigenen Gleitebene und nach den Nachbarebenen zu ausbreitet und so eine von außen wahrnehmbare Abgleitung erzeugt, deren Geschwindigkeit ebenfalls durch die Beckersche Formel gegeben ist. Die Summe aller Abgleitungen (Gleitgeschwindigkeiten) in einem Gleitebenenbündel von 1 cm Dicke gibt die makroskopische Abgleitung (Gleitgeschwindigkeit) an. — Die Kerbwirkung der im Laufe des Gleitvorganges entstehenden Versetzungen und damit die (wahre) Gleitgeschwindigkeit scheint nur von der Schubspannung und der Temperatur (und eventuell der Verfestigung) abzuhängen; hieraus folgt die Existenz einer *Fließfunktion*.

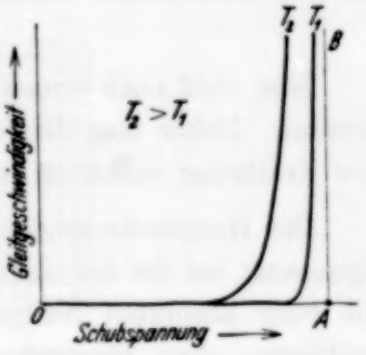


Fig. 9.

Ich möchte meinen herzlichsten Dank aussprechen Herrn Prof. M. Polanyi (Manchester) für fruchtbare Diskussionen; Herrn Prof. E. Schmid (Fribourg) und Herrn Dr. W. Fahrenhorst (Dortmund) für freundliche Überlassung des Kristallziehapparates des ehemaligen Kaiser Wilhelm-Institutes für Metallforschung bzw. Hilfe bei dessen Inbetriebsetzung; Herrn Dr. H. Closs und Herrn Dr. Ing. W. Hellström vom Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule Berlin für freundliche Hilfe bei den Dehnungsversuchen; Herrn Mechaniker B. Wempe vom Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Berlin für den verständnisvollen Umbau des Dehnungsapparates, und der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* für die Überlassung des Polanyischen Dehnungsapparates.

Über eine Art Gitterstörung, die einen Kristall plastisch machen könnte[1]).

Von **M. Polanyi** in Manchester, England.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Mai 1934.)

Wenn an einer Gleitfläche eine „Gitterversetzung" vorliegt, in der n Atome des einen Ufers $n + 1$ Atome des anderen Ufers gegenüberstehen, so wird dadurch der Schubwiderstand entlang der Gleitfläche ungefähr auf den n-ten Teil geschwächt.

Man weiß noch immer nicht, wieso das Gleiten in Kristallen zustande kommt. Daher mag die folgende Anregung gestattet sein, die einen Teil der Erklärung enthalten mag.

Die Hauptschwierigkeit ist, wie schon oft betont wurde, die niedrige Spannung, bei der das Gleiten einsetzt. Gegenüber den amorphen Körpern, die beim absoluten Nullpunkt wahrscheinlich mehrere hundert kg/mm^2 vertragen, ohne plastisch nachzugeben, gleitet ein Cd-Kristall bei den Temperaturen des flüssigen Heliums schon bei einigen hundert g/mm^2*). Auch ist die Schubfestigkeit der verschiedenen Netzebenen des Cadmiums außerordentlich verschieden. Alle Netzebenen im Cadmiumgitter sind mindestens zehnmal fester als die am besten gleitende Basisfläche. Die starke Bevorzugung einer Gleitebene findet man auch bei vielen anderen Kristallen, wobei es sich — genau wie bei Cadmium — stets um besonders dicht besetzte Ebenen handelt oder zumindest solche, die eine sehr dicht besetzte Gittergerade enthalten. Das geht so weit, daß W. L. Bragg und V. M. Goldschmidt diese Regel als wichtigen Anhaltspunkt bei ihren Strukturanalysen benutzen konnten.

Das alles ist freilich durchaus plausibel: sowohl, daß der Kristall, in dem ebene Flächen präformiert sind, leichter gleitet als der amorphe Körper, als auch, daß im Kristall jene Flächen am besten rutschen, in denen die

---

[1]) Die im gleichen Heft dieser Zeitschrift erscheinenden Mitteilungen „Zur Kristallplastizität" von E. Orowan geben mir den Anlaß, diese vor längerer Zeit gemachten Aufzeichnungen zu veröffentlichen. Der von E. Orowan geführte Nachweis, daß die Gleitung von Keimen ausgeht, die spontan im Kristall entstehen, scheint mir ein wichtiger Schritt zur Aufklärung der Plastizität zu sein, welcher eine gewisse Berechtigung des nachfolgenden Gedankenganges erweist. — *) W. Meissner, M. Polanyi u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **66**, 477, 1930.

kürzesten Identitätsperioden liegen, denn das sind die Richtungen, entlang deren der Kristall am kürzesten Wege mit sich zur Deckung gebracht werden kann. Nur das *Ausmaß* dieser Abstufungen ist weit größer, als man es erwarten sollte.

Man erkennt dies an der Schätzung der „theoretischen" Schubfestigkeit, die ich hier wiederhole, weil ich nachher auf gleiche Weise auch das gestörte Gitter betrachten werde. Die Größenordnung der Schubfestigkeit des unversehrten Gitters erhält man, indem man sich parallel zur Gleitrichtung eine so starke elastische Scherung erzeugt denkt, daß die Gitter

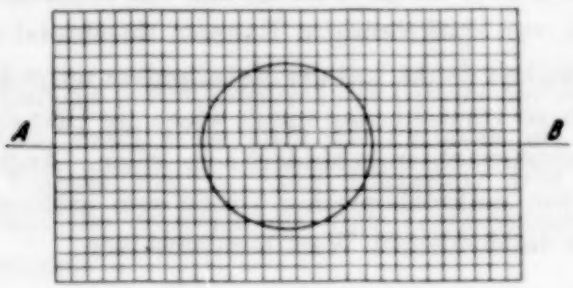


Fig. 1. Schema einer Gitterversetzung.

gerade um eine halbe Periode gegeneinander verschoben sind. Das wäre z. B. bei dem in Fig. 1 angedeuteten einfachen Gitter eine Scherung um etwa 45°. Die Größenordnung der Schubspannung ergibt sich[1]) durch Extrapolation nach dem Hookeschen Gesetz zu:

$$0{,}2 \text{ Schubmodul} \sim 100 \text{ kg/mm}^2 \qquad (1)$$

Man sieht, daß eine sehr große Festigkeit herauskommt. Diese ist zwar für verschiedene Kristallrichtungen etwa in der richtigen Weise abgestuft, doch gibt die Gleichung nicht entfernt die tatsächliche Größenordnung der Abstufung wieder.

Will man das hohe Gleitvermögen der Kristalle auf Gitterstörungen zurückführen, so muß demnach die Störung, die man annimmt, eine solche sein, die das geordnete Wesen des Kristalles noch stärker zum Ausdruck bringt, als es die Gleichung (1) vermag. Es muß eine „kristallographische" Störung sein.

---

[1]) M. Polanyi und E. Schmid, Naturwissensch. **17**, 301, 1929.

In diesem Sinne liegen die Hypothesen, wonach der Kristall in seinem Inneren Spalte enthält, die vorzugsweise entlang der dichtesten Netzebenen auftreten. Bei Anlegen einer Schubspannung würde an den Rändern dieser Spalte eine Anhäufung der Spannung, also ein Kerbeffekt einsetzen, wodurch der Widerstand des Gitters überwunden werden könnte. G. J. Taylor[1]), der diese Hypothese am ausführlichsten entwickelt hat, leitet aus ihr auch die Verfestigung ab, die bei der Gleitung eintritt: Durch die Schiebung sollen die Enden der Spalten verkrümmen und dadurch soll ihre Kerbwirkung herabgemindert werden.

Man kann sich aber kaum denken, daß ein Metallkristall, der aus der Schmelze wächst, von spaltförmigen Räumen durchsetzt sein kann. Wenn man an die Leichtigkeit denkt, mit der Metallpulver unter dem Schmelzpunkt zusammensintern, so versteht man nicht, wieso die Ufer der angenommenen Spalte am Zusammenwachsen gehindert sein sollen. Auch ist zu bedenken, daß die Spalte von makroskopischer Größe sein müßten, um die Schubfestigkeit auf den tatsächlichen Wert herabzusetzen.

Wirkung von Gitterversetzungen auf die Schubfestigkeit. Viel plausibler als die Annahme von spaltförmigen Löchern scheint mir die Eventualität zu sein, daß die geringe Schubfestigkeit durch das Vorhandensein einer Art Störung verursacht wird, die ich als „Gitterversetzung" bezeichnen möchte[2]). Man sieht in Fig. 2 eine solche Störung inmitten eines sonst unversehrten Gitters eingebettet: auf beiden Seiten der mit einem dickeren Strich angedeuteten Linien sind die Atome gegeneinander versetzt, den zehn Atomen auf der einen Seite stehen elf Atome an der anderen Seite des Striches gegenüber. Unterwirft man ein Gitter mit einer solchen Fehlstelle einer Schiebung, welche die Atomzeilen um $^1/_{10}$ der Gitterperiode gegeneinander verschiebt (Fig. 1), so wird diese homogene Deformation die

---

[1]) G. J. Taylor, Trans. Faraday Soc. **24**, 121, 1928. — [2]) Diese Art Gitterstörung ist zuerst wohl von L. Prandtl (vgl. ZS. f. angew. Math. u. Mech. **8**, 85–106, 1928) zur Erklärung der elastischen Nachwirkung angenommen worden. Vom Verfasser (Ergebn. d. exakt. Naturw. **2**, 224, 1923; ZS. f. Metallk. **17**, 94, 1925; ZS. f. Kristallogr. **61**, 49, 1925) ist dann gezeigt worden, daß solche Versetzungen (damals „innere Trennungsflächen" genannt) sich notwendig ausbilden müssen an den Gleitflächen von Kristallen die durch Biegegleitung plastisch deformiert wurden. Sie sollten die Verfestigung der latenten Gleitflächen erklären. Die Versetzungen sind auch von U. Dehlinger (Ann. d. Phys. **2**, 749, 1929) (unter dem Namen „Verhakung") diskutiert und als Ursache der Rekristallisation angenommen worden.

Wirkung haben, daß sie die Konfiguration der Versetzungsstelle unverändert läßt, jedoch *ihre Lage um eine Gitterperiode verschiebt*. Die Verschiebung erfolgt nach der Richtung, in der die Seite mit den elf Atomen (also das überzählige Ufer) geschoben wird. Die Versetzungsstelle ist nach dieser Verschiebung in bezug auf Schubspannungen entlastet; an ihrer Stelle ist also eine plastische Deformation eingetreten.

Wie leicht einzusehen, genügt die Hälfte einer solchen Verschiebung, um die an der Versetzungsstelle ihrer unmittelbaren Nachbarschaft beteiligten Atome in eine indifferente Mittellage zu bringen, aus der sie unter Wirkung der angesetzten Schubkraft freiwillig in die verschobene Endlage übergehen.

Demnach beträgt die Schubfestigkeit des Gitters nur den n-ten Teil des unversehrten Gitters, wenn n die Zahl der Perioden ist, welche von der Versetzungsstelle umfaßt werden. Zur Erklärung sehr weicher Metallkristalle müßte man die Anwesenheit von Versetzungsstellen mit etwa 1000 Atomen annehmen.

Es ist wichtig, daß die plastische Deformation, die durch die Verschiebung einer Versetzungsstelle bedingt ist, ihre Grenze erreicht, wenn die Versetzungsstelle an den Rand des Kristalles gelangt. Hat die Versetzungsstelle den ganzen Kristall von einem Rande bis zum anderen durchwandert, so ist damit eine Gleitung um eine Gitterperiode vollzogen und die Versetzungsstelle selbst ist dann ausgeheilt.

Möglichkeit der Bildung und Nachbildung von Versetzungen. Dieser Mechanismus hat somit eine offenkundige Schwäche: er führt nämlich zu einer streng *begrenzten* Dehnbarkeit. Man könnte versucht sein, darauf eine Erklärung der Verfestigung zu gründen, doch spricht dagegen, daß man bisher stets die Beobachtung gemacht hat, daß das Gitter bei der Verfestigung unvollkommener wird und niemals, daß es besser wird. Man denke besonders an die sehr empfindlichen optischen Messungen. Man wird also die Verfestigung eher wie bisher auf Gitterstörungen zurückführen.

Die Energie zur Bildung und Nachbildung der Gitterversetzungen könnte vielleicht aus thermischen Schwankungen oder aus der Nullpunktsenergie stammen. Als thermische Energiequelle käme aber jedenfalls nur der äußerst langwellige Teil des elastischen Spektrums in Frage, da nur auf die Weise die Persistenz der Plastizität bei tiefsten Temperaturen erklärbar wäre.

Die Versetzungen müßten sich vorzugsweise *an der Oberfläche* der Kristalle bilden, da ihre Entstehung dort durch den freien Spielraum, den die Kristalloberfläche gewährt, energetisch stark bevorzugt ist. Man erkennt dies schon daran, daß im Inneren eines unversehrten Gitters immer nur zwei Versetzungsstellen paarweise auftreten können (siehe Fig. 2 in der III. Abhandlung von E. Orowan), während dies am Rande der Kristalle natürlich nicht nötig ist. Die Auslösung der Gleitung müßte somit stets von der Kristalloberfläche ausgehen, womit ein Anhaltspunkt für den starken Einfluß gefunden wäre, den die *Bewässerung von Steinsalz* auf dessen Plastizität ausübt.

Bemerkung zur Arbeit von Herrn Schüler: Über die Darstellung der Kernmomente der Atome durch Vektoren[1]).

Von **O. Stern** in Pittsburgh, Pennsylvania.

(Eingegangen am 17. Mai 1934.)

In der oben genannten Arbeit findet sich folgende Bemerkung über das magnetische Moment des Deutons: „Nach einer mündlichen Mitteilung von Herrn Stern ist es kleiner als 10% des magnetischen Moments des Protons".

Hier muß unbedingt ein Mißverständnis vorliegen. Ich habe niemals weder Herrn Schüler noch irgend jemand anders gegenüber eine derartige Bemerkung gemacht. Die in Hamburg bis August 1933 ausgeführten Messungen erlaubten — da der zur Verfügung stehende schwere Wasserstoff sehr unrein war — nur die Aussage, daß das Moment des Deutons kleiner als das des Protons wäre[2]).

Inzwischen haben Herr Estermann und ich neue Messungen an reinem, schwerem Wasserstoff ausgeführt, aus denen sich für das magnetische Moment des Deutons der Wert 0,7 bis 0,8 Kernmagnetonen ergibt[3]).

Schließlich möchte ich noch bemerken, daß mir die von Herrn Schüler benutzte Bezeichnung „Protonenmagneton" für 1/1838 Elektronenmagneton (Bohrsches Magneton) sehr unzweckmäßig erscheint, weil eben das Proton ein wesentlich größeres magnetisches Moment hat. Ich halte die schon seit langem übliche[4]) Bezeichnung „Kernmagneton" für zweckmäßiger.

Pittsburgh, Pa., Carnegie Institute of Technology, 4. Mai 1934.

---

[1]) ZS. f. Phys. **88**, 323, 1934. — [2]) I. Estermann u. O. Stern, ebenda **86**, 132, 1933. — [3]) I. Estermann u. O. Stern, Phys. Rev., im Erscheinen. Der im Bull. of the Amer. Phys. Soc. **9**, 29, 1934, Nr. 2 angegebene Wert ist durch einen Rechenfehler entstellt. — [4]) Vgl. O. Stern, ZS. f. Phys. **39**, 760, 1926, U. z. M. Nr. 1.

Zur vorstehenden Bemerkung von Herrn Stern.

Von **H. Schüler**, Potsdam.

(Eingegangen am 1. Juni 1934.)

Herr O. Stern hat mich etwa Mitte August 1933 während seines Aufenthaltes in Berlin von Herrn Dr. Berliner aus telephonisch angerufen, um sich nach meiner im Druck befindlichen Mitteilung „Bemerkung zu den magnetischen Momenten der Atomkerne“[1]) zu erkundigen. Am Schluß des Gespräches hat Herr Stern die von mir angeführte Bemerkung über das magnetische Moment des Deutons gemacht. Obwohl ich Herrn Stern deutlich verstanden zu haben glaube, so scheint trotzdem bei der telephonischen Übermittlung bedauerlicherweise ein Mißverständnis unterlaufen zu sein. Um so erfreulicher ist der jetzt von den Herren Stern und Estermann bestimmte Wert des magnetischen Momentes des Deutons zu 0,7 bis 0,8 Bohrsche Protonenmagnetonen, da er eine schöne Bestätigung des von mir festgestellten magnetischen Momentes des Neutrons — 1,65 Bohrsche Protonenmagnetonen darstellt, wenn man für das magnetische Moment des Protons im H^2-Kern den von Herrn Stern für das freie Proton gefundenen Wert $\mu_p = 2{,}5$ annimmt.

Denn es ist

Teilchen	Mechanisches Moment	Magnetisches Moment in Bohrschen Protonenmagnetonen
1 Proton	$^1/_2$	+ 2,5
+ 1 Neutron	$^1/_2$	— 1,65
1 Deuton	1	+ 0,85

In Anbetracht der möglichen Fehler ist die Übereinstimmung der Werte 0,85 und 0,7 bis 0,8 als gut zu bezeichnen. Der stabile Zustand des Deutons ist also so zu beschreiben: Die mechanischen Impulsmomente addieren sich zu 1, während sich die magnetischen Momente infolge ihres verschiedenen Vorzeichens subtrahieren. Es sind also bei der Darstellung des Deutons durch Vektoren, wie es bei der Einfachheit dieses Atomkernes eigentlich zu erwarten war, keine weiteren Quantenzahlen nötig.

[1]) H. Schüler u. H. Westmeyer, Naturw. **21**, 674, 1933.

(Mitteilung aus dem Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin, Frankfurt a. M.)

Intensitätsmessungen an Röntgenspektrallinien.

Von **Max Bötzkes** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. — (Eingegangen am 25. April 1934.)

Die relativen Intensitäten der Ta L-Linien werden auf photographisch-photometrischem Wege gemessen und mit den bekannten Ergebnissen bei anderen Elementen verglichen. Nach Berücksichtigung des ν^4-Strahlungsgesetzes und der Ionisierungswahrscheinlichkeit der L-Unterniveaus gelingt es, unter Annahme unterschiedlicher Fluoreszenzausbeuten in L_{II} und L_{III}, eine im Rahmen der Fehler befriedigende Übereinstimmung mit den theoretischen Werten zu erhalten.

1. Einleitung. Die Anwendung der Burger-Dorgeloschen Intensitätsregeln auf Röntgenspektrallinien führt nur in der K-Serie zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen[1]), die teils mit der Ionisationsmethode, teils mit dem Spitzenzähler und teils auf photographisch-photometrischem Wege erhalten wurden. In anderen Fällen, wie in der L-Serie, ist bei ganz roher Behandlung des Problems ohne Rücksicht auf das ν^4-Strahlungsgesetz, auf die Ionisationswahrscheinlichkeiten der Röntgenniveaus und auf innere Absorption eine Übereinstimmung der Größenordnung nach gefunden worden[2]).

In der vorliegenden Arbeit wurden die Intensitäten der L-Serie von Tantal nach der photographischen Methode gemessen, die für L-Linien bisher wenig angewandt wurde. Es liegen Messungen nach der Ionisationsmethode an Ta von Hicks[3]) vor, die jedoch wenig zuverlässig sind. Da alle Wellenlängen der Ta L-Serie oberhalb der Silber- und Brom-K-Kanten liegen, ist die photographische Methode hier relativ einfach. Ferner wird versucht, soweit Zahlen vorliegen, alle erforderlichen Korrekturen an den

---

[1]) W. Duane u. W. Stenström, Phys. Rev. (2) **15**, 328, 1920; W. Duane u. R. A. Patterson, ebenda **19**, 542, 1922; M. Siegbahn u. A. Začek, Ann. d. Phys. **71**, 187, 1923; J. H. Woo, Phys. Rev. (2) **28**, 426, 1926; H. Th. Meyer, Wiss. Veröff. a. d. Siemens Konz. **7**, 108, 1929. — [2]) S. K. Allison u. A. H. Armstrong, Phys. Rev. **26**, 714, 1925; W. Duane u. R. A. Patterson, ebenda (2) **15**, 328, 1920; **16**, 526, 1920; A. Jönsson, ZS. f. Phys. **36**, 426, 1926; Y. Nishina u. B. B. Ray, Nature **117**, 120, 1926; V. Hicks, Phys. Rev. **36**, 1273, 1930; F. K. Richtmyer u. S. W. Barnes, ebenda **45**, 562, 1934. — [3]) V. Hicks, l. c.

unmittelbar gemessenen Intensitäten anzubringen. Einige Vorversuche an K-Linien von Co, Ni und Cu sollen die Zuverlässigkeit der Methode dartun.

II. Meßmethodik und Apparatur. Bei der Bestimmung von Intensitäten aus der Schwärzung der photographischen Platte ist eine genaue Kenntnis der Abhängigkeit der photographischen Schwärzung von Expositionszeit, Wellenlänge und Intensität der applizierten Strahlung erforderlich. Nach Untersuchungen von Friedrich und Koch[1]), sowie Glocker und Traub[2]) an kleinen Schwärzungen und Bouwers[3]) an größeren Schwärzungen ergibt sich, daß die Schwärzungskurven im Röntgengebiet ähnlich verlaufen wie die für gewöhnliches Licht. Sie unterscheiden sich indessen von den Verhältnissen auf optischem Gebiet durch das Fehlen des Schwellenwertes. Die Schwärzung verläuft in Abhängigkeit von der Zeit in einem Bereich von $S = 0$ bis ungefähr $S = 0{,}6$ geradlinig, wenn $S = \log J_0/J$ gesetzt wird, wobei J_0 die ungeschwächte und J die von der photographischen Platte geschwächte Intensität des Photometerlichtstrahls ist. Die Schwärzung wird für größere Werte dem Logarithmus der Belichtungszeit proportional, um bei sehr langen Expositionszeiten schließlich wieder kleiner zu werden.

Bei Kenntnis der in der photographischen Emulsion absorbierten Bruchteile (a_1 und a_2) der Energie zweier Spektrallinien mit den Wellenlängen λ_1 und λ_2 läßt sich aus den Schwärzungen S_1 und S_2 das Intensitätsverhältnis ermitteln, wenn auf der gleichen Emulsion eine Schwärzungsskale aufgenommen wird. Diese Skale wird zweckmäßig so hergestellt, daß auf dem Film, der auch die Spektralaufnahmen trägt, Stellen mit wachsenden Zeiten $t_1, t_2, \ldots$ belichtet werden. Dabei muß die Skale so weit sein, daß sie alle zu vergleichenden Linienschwärzungen umfaßt. Die erzielten Schwärzungen $S', S'', S''' \ldots$ bilden, gegen die Zeiten t aufgetragen, die Eichkurve. Das Intensitätsverhältnis der beiden Linien ist dann:

$$\frac{J_{\lambda_1}}{J_{\lambda_2}} = \frac{S_1}{S_2} \cdot \frac{a_2}{a_1} = \frac{t_1}{t_2} \cdot \frac{a_2}{a_1},$$

wobei t_1 und t_2 die zu den Schwärzungen S_1 und S_2 aus der Eichkurve entnommenen Zeiten sind.

Man könnte auch die beiden Linien wiederholt mit variierter Belichtungszeit auf demselben Film aufnehmen. Dieses Verfahren würde

---

[1]) W. Friedrich u. P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4) **45**, 399, 1914. — [2]) R. Glocker u. W. Traub, Phys. ZS. **22**, 345, 1921. — [3]) A. Bouwers, Dissertation Utrecht 1924.

aber sehr zeitraubend sein und eine peinliche Konstanz von Strom und Spannung über lange Zeiten erfordern.

Aus diesem Grunde wurde gesondert untersucht, ob es statthaft ist, die komplexe Strahlung einer Röntgen-Röhre zur Herstellung der Schwärzungsmarken zu benutzen, ob — genau gesagt — die Schwärzungskurven der heterogenen und der monochromatischen Strahlungen parallel verlaufen. Nach Glocker und Traub[1]) sind die Schwärzungskurven monochromatischer Strahlungen zwischen 0,4 und 1,1 Å parallel zueinander. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um ein Wellenlängengebiet von 1,0 bis 1,72 Å. Auf diesen Bereich wurde die Prüfung der Parallelität der Schwärzungskurven ausgedehnt. Die heterogene Strahlung wurde bei einer Spannung von 20 kV erzeugt und hatte demnach eine effektive Wellenlänge von rund 1 Å. Wie das Ergebnis (Fig. 1) zeigt, laufen die Schwärzungskurven dieser komplexen Strahlung und der charakteristischen NiK-Strahlung parallel. Das gleiche Resultat wurde mit Cu-Strahlung erzielt. Damit ist erwiesen, daß die Verwendung der weißen Strahlung zur Herstellung der Schwärzungsmarken in diesem Wellenlängenbereich erlaubt ist.

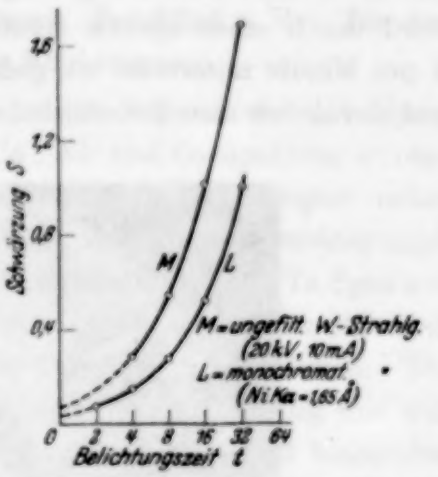


Fig. 1. Schwärzungskurve der ungefilterten Strahlung einer W-Diagnostikröhre (M) im Vergleich zu derjenigen der charakteristischen Ni $K\alpha$-Strahlung (L).

Die wesentlichen Teile des nach dem bekannten Fokussierungsprinzip von Bragg gebauten Spektrographen gehen aus Fig. 2 hervor. Links im Bilde befindet sich in dem in den Topf hineinragenden Konus der Spalt, der eine Breite von 0,2 mm besitzt. Das Strahlenbündel wird durch eine im Topf sich befindende Blende noch einmal ausgeblendet und fällt dann auf den im Kristallhalter eingeklemmten Steinsalzkristall. Die vom Kristall reflektierte Strahlung gelangt auf einen rechts im Bild sich befindenden Film, der in einer besonders konstruierten Kassette sitzt. Die Kassette enthält ein verschiebbares Aluminiumband, das den Film gegen Licht schützt, und wird bei Tageslicht in den Spektrographen eingesetzt. Nach Verschluß des Spektrographen wird das Band mittels eines Getriebes durch den Deckel hindurch vor dem Film weggezogen. Damit während der

[1]) R. Glocker u. W. Traub, l. c.

Exposition kein optisches Licht auf den Film gelangte, war der Spalt mit einem schwarzen Papier abgedeckt. Der Kristalltisch ist um eine Achse, die hochvakuumdicht durch die Mitte des Topfes senkrecht nach unten führt, mit gleichförmiger Winkelgeschwindigkeit schwenkbar. Die Schwenkbewegung wird dadurch hervorgerufen, daß ein an der Achse befindlicher Hebel an einer herzförmig ausgeschnittenen Scheibe schleift. Die Scheibe wird durch einen kleinen Synchronmotor, der auf eine Tourenzahl von 1 pro Minute untersetzt ist, gedreht. Unter dem Spektrographentopf sitzt auf der Achse eine Teilscheibe, die an einer Skale spielt. Mit Hilfe dieser

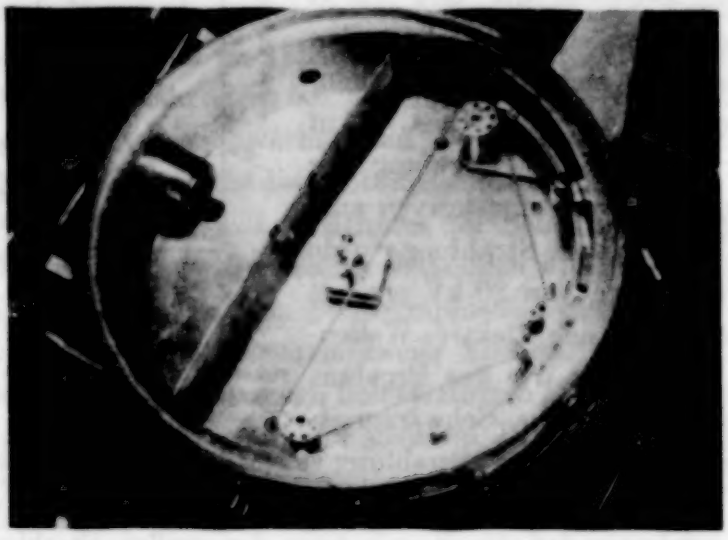


Fig. 2.
Spektrograph mit entferntem Deckel.

Skale kann das Schwenkbereich des Kristalls für jedes Spektrum eingestellt werden. An der Außenseite des Toptes befindet sich in der Höhe des Bodens noch eine weitere Kreisteilung, um die ein Hebel geführt werden kann, der zum Tragen einer Ionisationskammer bestimmt ist. Während der Exposition wurde der Spektrograph zur Abkürzung der Belichtungszeit und Herabsetzung von Absorption und Streuung evakuiert. Die Dispersion des Spektrographen ergab sich durch Ausmessen eines Cu Ni-Spektrums zu 14 X-E./mm in dem betreffenden Wellenlängenbereich.

Die Hochspannung für die Röntgenröhre wird geliefert von einem Transformator, der in Delon-Schaltung über zwei Ventile zwei hintereinandergeschaltete Kondensatoren speist. Der Transformator gibt bei maximaler Primärspannung eine sekundäre Scheitelspannung von 12,5 kV, so daß die Röhre mit einer Spanung von 25 kV bei 30 mA Maximalstrom

betrieben werden konnte. Bei der Aufnahme der Ta-Spektren betrug die Spannung 24 kV und der Röhrenstrom 4,8 mA. Der Spannungsabfall während der Entladeperiode, die in erster Annäherung gleich $^1/_{100}$ sec gesetzt werden kann, errechnete sich zu 1296 Volt oder 4,5% der Sekundärspannung. Es war also ein Betrieb mit nahezu konstanter Gleichspannung erreicht. Gemessen wurde die Sekundärspannung mit einem statischen Kilovoltmeter der Firma Hartmann & Braun, Frankfurt a. M. Die angegebenen Spannungswerte sind demnach Effektivwerte.

Als Strahlenquellen dienten wassergekühlte Röhren, die mit einem Lindemann-Fenster versehen waren. Die Cu-, Ni- und Co-Spektren wurden mit Hilfe einer vernickelten Kupferanode erhalten. So gelangten neben den Cu- und Ni-Linien auch noch Co-Linien, die von Verunreinigungen des Ni mit Co herrührten, auf den Film. Zur Herstellung der Ta-Spektren wurde eine besondere Röhre gebaut: In die Kupferanode einer Materialuntersuchungsröhre war ein 0,5 mm dickes Tantalblech eingelassen. Der Glühfaden wurde, da sich bei Wolframkathoden die gleichzeitig mit auftretenden W-Linien in einzelnen Wellenlängengebieten störend bemerkbar gemacht hätten, ebenfalls aus Ta hergestellt. Wegen der schlechten Wärmeableitung vom Tantalblech zum Anodenklotz war die Belastbarkeit dieser Röhre gering. Während die Kupferröhre im Dauerbetrieb bei 20 bis 30 kV mit 10 bis 15 mA belastet werden konnte, vertrug die Tantalröhre bei 24 kV nur eine Belastung von höchstens 6 bis 7 mA.

Die Verwendung der zur Verfügung stehenden abgeschmolzenen Röntgenröhren an Stelle einer speziell für den Spektrographen gebauten und gleichzeitig mit diesem evakuierten Röhre rechtfertigt sich auch damit, daß die gesamten Korrekturen auf Absorption im Fenster, Luftweg und Spaltbedeckung, wie später gezeigt wird, im allgemeinen wenige Prozent betragen und nur ausnahmsweise bei den weit auseinanderliegenden Linien l und η auf 40% ansteigen.

Die Photometrierung der Filme geschah mit einem Mikrophotometer der Firma C. Zeiss-Jena[1]). Die Breite des Registrierspaltes, d. h. des abtastenden Lichtbündels, wurde auf ein Viertel der „Linienbreite" eingestellt. Die Spektralaufnahmen wurden auf Laue-Film gemacht. Dieser Film ist der gebräuchliche Röntgenzahnfilm, der auch als Spezialfilm für Röntgen-

[1]) Für die Erlaubnis der Benutzung des Photometers sei Herrn Dr. Ph. Siedler von der I. G. Farbenindustrie-Griesheim und besonders Herrn Dr. Bungartz für seine Hilfe beim Photometrieren auch an dieser Stelle bestens gedankt.

spektroskopie und Strukturanalyse von der Firma Agfa, Berlin, geliefert wird. Entwickelt wurden alle Filme mit dem käuflichen Methol-Hydrochinon in einer Verdünnung 1 : 5. Die Temperatur des Entwicklers wurde möglichst auf 18° gehalten und eine Entwicklungszeit von 5 Minuten gewählt. Da die zu vergleichenden Schwärzungen alle auf denselben Film gebracht wurden, kommen etwaige Verschiedenheiten in der Entwicklung der einzelnen Filme nicht zur Geltung.

III. Auswertung der Photometerkurven. Bezeichnet man mit A und A_0 die Entfernung zwischen der Schwärzung Unendlich und dem Ausschlag für eine Schwärzungsmarke bzw. für den kontinuierlichen Untergrund auf der Photometerkurve, so liefert der Quotient A/A_0, in Abhängigkeit von der Belichtungszeit aufgetragen, die Eichkurve. Aus der Eichkurve kann man mit Hilfe der entsprechenden Werte A/A_0 der einzelnen Linien die relativen Zeiten ermitteln, deren Quotient die unkorrigierten Intensitätsverhältnisse liefert. Die auf diese Weise gewonnenen Intensitätsrelationen für die K-Linien von Cu, Ni und Co und die L-Linien von Ta enthalten die Tabellen 1 und 2.

Tabelle 1.

	Co	Ni	Cu
$\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$	2,09	2,1	2,15
$\frac{\alpha_2}{\beta_1}$	2,11	2,93	3,29

Tabelle 2. Ta L.

$\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$	$\frac{\beta_1}{\alpha_2}$	$\frac{\beta_2}{\gamma_1}$	$\frac{\beta_1}{\beta_2}$	$\frac{\beta_3}{\beta_4}$	$\frac{l}{\eta}$	$\frac{\gamma_3}{\gamma_2}$	$\frac{\beta_2}{\beta_3}$	$\frac{\alpha_2}{l}$	$\frac{\gamma_1}{\gamma_3}$
9,94	4,56	2,6	2,55	1,38	2,46	1,59	3,16	4,89	4,32

IV. Korrekturen. 1. Aus dem Quotienten zweier aus der Eichkurve für die Linien mit den Wellenlängen λ_1 und λ_2 entnommenen relativen Zeiten t_1 und t_2 ergab sich das Intensitätsverhältnis der beiden Linien zu $\frac{J_{\lambda_1}}{J_{\lambda_2}} = \frac{t_1}{t_2}$. Diese Werte müssen nunmehr noch korrigiert werden, da 1. die Linienintensitäten durch eine Reihe von Einflüssen je nach ihrer Wellenlänge verschieden stark verändert werden, und 2. der Prozeß der Schwärzung infolge unterschiedlicher Absorptionsverhältnisse wellenlängenabhängig ist. Um die wahren Intensitätsverhältnisse zu erhalten, hat man folgende Korrekturen anzubringen:

A. Korrektur für Absorption im Lindemann-Fenster der Röntgenröhre.

B. a) Korrektur für Absorption in der Luftstrecke Röhre—Spektrograph.

b) Korrektur für Absorption in der vakuumdichten Spaltbedeckung.

c) Korrektur für Absorption im schwarzen Papier am Spalt.

d) Korrektur für Absorption in dem Luftrest im Spektrographen.

C. Korrektur für das „Reflexionsvermögen des Kristalls".

D. Korrektur für Absorption im Laue-Film.

E. Korrektur für die verschiedene Anregungsspannung in der L-Serie von Tantal und
für die Absorption in der Antikathode.

Die angeführten Korrekturen werden im folgenden einzeln behandelt:

A. Bezeichnet man mit d die Dicke eines im Strahlengang befindlichen Mediums, mit μ_1 und μ_2 die Absorptionskoeffizienten zweier monochromatischer Strahlungen, deren Intensitätsverhältnis nach der photographischen Methode gewonnen sein möge, so ergibt sich der Korrekturfaktor für den Einfluß der Absorption in dem betreffenden Medium zu:

$$e^{\mu_1 d - \mu_2 d}.$$

Die Vornahme der ersten Korrektur erfordert also die Kenntnis der Absorptionskoeffizienten des Röhrenfensters für die in Frage kommenden monochromatischen Strahlungen und der Größe d.

Nach Rajewsky[1]) ist der Massenabsorptionskoeffizient für Lindemann-Glas $\mu/\varrho = 2 \cdot 1 \cdot \lambda^3 + 0{,}2$, wo λ die Wellenlänge bedeutet und die Dichte $\varrho = 2{,}4$ ist. Diese Formel ist mit inhomogener Strahlung durch Vergleich der Absorption in Lindemann-Glas und Aluminium erhalten.

Da das Lindemann-Glas inhomogen und gekrümmt ist, wäre eine genaue Angabe seiner Dicke illusorisch. Daher wurde durch Umkehrung des Rajewskyschen Verfahrens die Absorption des Fensters vor dem Zusammensetzen der Röhre gemessen; man könnte es auch die Bestimmung einer effektiven Dicke des Fensters nennen. Zu diesem Zwecke wurde durch Absorptionsmessungen mit Aluminiumfolien bekannter Dicke die effektive Wellenlänge der Strahlung einer Weichstrahlröhre ermittelt. Die Messung wurde bei zwei Spannungen von 10 kV und 7 kV vorgenommen. Es ergaben sich effektive Wellenlängen von 1,95 und 2,29 Å. Hierauf wurde die Abschwächung dieser beiden Strahlungen im Lindemann-Fenster bestimmt.

---

[1]) B. Rajewsky u. G. Gabriel, Strahlentherapie **30**, 308, 1928.

Die Dicke des Lindemann-Glases ergibt sich aus der Absorptionsgleichung $J = J_0 e^{-\mu d}$ zu $d = \frac{\lg J_0/J}{\mu}$. Hieraus ergab sich für die beiden Strahlengemische übereinstimmend die effektive Dicke 0,0284 cm.

B. Die vier unter B. angeführten Korrekturen wurden wegen ihres geringen Einflusses zusammengefaßt. Sind μ_1'; μ_2'; μ_3'; und μ_4' die Absorptionskoeffizienten der entsprechenden Medien für eine Strahlung mit der Wellenlänge λ_1, μ_1''; μ_2''; μ_3'' und μ_4'' diejenigen für eine Wellenlänge λ_2, so ergibt sich der Korrekturfaktor zu $e^{(\mu_1' d_1 + \cdots \mu_4' d_4) - (\mu_1'' d_1 + \cdots \mu_4'' d_4)}$, wenn man mit d_1, d_2, und d_3 und d_4 die Dicken der vier Medien bezeichnet. Es wurden nachstehend die $\mu \cdot d$-Werte für diese vier Korrekturen einzeln ermittelt.

a) Die Luftstrecke Röhre—Spektrograph betrug bei der Aufnahme der CoNi- und Cu-Spektren 2,2 cm und bei den Ta-Aufnahmen 2,5 cm. Die Absorptionskoeffizienten für Luft wurden aus einer Kurve gewonnen, die nach Werten von Jönsson, Stockmeyer, Spencer und Woernle[1]) gezeichnet wurde.

b) Die Dicke des Cellophanfensters betrug für alle Aufnahmen 0,0025 cm. Der Absorptionskoeffizient wurde nach einer Formel von Küstner[2]), $\mu/\varrho = 2{,}27 \cdot \lambda^3 + 0{,}18$, wo $\varrho = 1{,}45$ gesetzt wurde, berechnet.

c) Da der Absorptionskoeffizient für das schwarze Papier nicht bekannt war, mußte die Abschwächung gesondert bestimmt werden. Dies geschah auf ähnliche Weise wie die Bestimmung der Absorption des Lindemann-Fensters.

d) Der Durchmesser des Spektrographen beträgt 38 cm. Die Dichte der Luft wurde aus der Formel $\varrho = \frac{0{,}001293 \cdot H}{1 + 0{,}00367 \cdot t \cdot 760}$ ermittelt. Es bedeutet H den Druck in mm Hg und t die Temperatur in Celsius. Der Restdruck im Spektrographen betrug einige cm.

C. Der Steinsalzkristall besitzt für verschiedene Wellenlängen ein verschiedenes Reflexionsvermögen. Wagner und Kulenkampff[3]) untersuchten diese Abhängigkeit und konnten eine Formel aufstellen, welche

---

[1]) B. Woernle, Ann. d. Phys. (5) **5**, 415, 1930; E. Jönsson, Diss. Upsala 1928; W. Stockmeyer, Ann. d. Phys. (5) **12**, 71, 1932; R. G. Spencer, Phys. Rev. **38**, 1932, 1931. — [2]) H. Küstner, Strahlentherapie **27**, 124, 1928. — [3]) E. Wagner u. H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **68**, 369, 1922.

sehr gut die experimentellen Werte wiedergibt. Ist R der Reflexionskoeffizient, λ die Wellenlänge der Strahlung und φ der Glanzwinkel, so ist:

$$R = 6{,}75 \cdot \lambda^{0{,}25} \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{\sin 2\varphi} \cdot 10^{-5}.$$

Mit Hilfe dieser Formel wurden die Reflexionskoeffizienten für die Linien berechnet.

Bedeuten R_1 und R_2 die Reflexionskoeffizienten des Kristalls für zwei Strahlungen, so ergibt sich der in Frage kommende Korrekturfaktor zu R_2/R_1.

D. Bekanntlich ist nur der Anteil A_e der Röntgenstrahlenenergie, der innerhalb der photographischen Emulsion in Photo- und Compton-Elektronenenergie übergeht, für die Schwärzung maßgebend. Der Anteil der Comptonelektronen ist für die vorliegenden Wellenlängen und für AgBr vernachlässigbar klein. Ist μ der Absorptionskoeffizient des Bromsilbers und d die Dicke der Bromsilberschicht, so folgt, wenn mit α noch die Photoelektronenausbeute bezeichnet wird: $A_e = J_0 (1 - e^{-\mu d}) \alpha$, wobei J_0 die auffallende Energie bedeutet. Da die zu messenden Linien sich alle auf der langwelligen Seite der Ag- und Br-Absorptionsbandkante befinden, kann der Wert für $\alpha = 1$ gesetzt werden, so daß sich obige Gleichung zu $A_e = J_0 (1 - e^{-\mu d})$ vereinfacht. Die Gleichung ist aber nur für einseitigen Film gültig, so daß sie für den verwandten doppelseitigen Film modifiziert werden muß. Bedeuten d_e und d_F die Dicken der Emulsionen bzw. des Celluloidfilms, μ_e und μ_F die entsprechenden Absorptionskoeffizienten, so ergibt sich aus einer elementaren Rechnung, daß die in den beiden Emulsionsschichten absorbierte Röntgenstrahlenenergie sich folgendermaßen schreiben läßt:

$$E_{\text{abs.}} = J_0 (1 - e^{-2\mu_e d_e - \mu_F d_F} - e^{-\mu_e d_e} + e^{-\mu_F d_F - \mu_e d_e}).$$

Zur Berechnung von $E_{\text{abs.}}$ muß man also die Größen μ_F, d_F, μ_e und d_e kennen. d_F ergab sich durch Ausmessen eines abgewaschenen Films mit der Mikrometerschraube zu $d_F = 0{,}0195$ cm.

Zur Berechnung von μ_F wurde die oben erwähnte Formel von Küstner[1]) für Cellophan benutzt.

d_e wurde berechnet aus Angaben, die von der Herstellerin des Laue-Films, der I. G. Farbenindustrie A.-G., geliefert wurden. Es kommen auf 100 cm² Filmoberfläche 0,24 g Gelatine und 0,16 g AgBr. Mit Benutzung des spezifischen Gewichtes von AgBr, $s = 6{,}3$, errechnet sich die wirksame Dicke der Emulsion zu $d_e = 0{,}000253$ cm.

---

[1]) H. Küstner, l. c.

Der Absorptionskoeffizient von AgBr wurde einer Kurve entnommen, die mit zahlreichen Werten von H. Th. Meyer[1]) gezeichnet wurde. Die Dicke der Gelatineschicht, in der die Bromsilberkörner sich in feiner Verteilung befinden, errechnet sich, wenn man die Dichte der Gelatine näherungsweise gleich 1 setzt, zu $d_G = 0{,}0024$ cm. Betrachtet man die Gelatineschicht als absorbierendes Medium im Sinne der materiellen Schichten in den Korrekturen A. und B., so ergibt sich mit Benutzung des Absorptionskoeffizienten des Wassers für das Intensitätsverhältnis l/η_l ein Korrekturfaktor von 1,005. Tatsächlich kommt aber nur ein Bruchteil von d_G zur Geltung, so daß für das Intensitätsverhältnis der Linien l und η_l, die von allen untersuchten Linien den größten Wellenlängenabstand haben, der Faktor sich der 1 nähert. Es wurde deshalb bei der Ableitung der Formel für $E_{\text{abs.}}$ der Einfluß der Gelatineschicht vernachlässigt.

Da die Strahlenabsorption wellenlängenabhängig ist, muß das durch Vergleichung der Schwärzungen S_1 und S_2 gewonnene Intensitätsverhältnis $J_{\lambda_1}/J_{\lambda_2}$ zweier Linien auf gleiche absorbierte Energie umgerechnet werden. Der Korrekturfaktor ist gleich dem Quotienten $\frac{E_{2\,\text{abs.}}}{E_{1\,\text{abs.}}}$ der Bruchteile der absorbierten Energien.

E. Die Tantalröhre wurde so gebaut, daß der Kathodenstrahl mit der Antikathodenoberfläche einen Winkel von 45° einschließt. Diese Anordnung wurde gewählt, damit der Weg der Kathodenstrahlen gleich dem Weg der Röntgenstrahlen in der Anode ist. Da die Geschwindigkeit und Eindringungstiefe der Elektronen und damit auch der Absorption in der Anode mit steigender Röhrenspannung größer wird, ist die Absorption um so mehr zu berücksichtigen, je höher die Spannung ist. Bei den Spektren der K-Serien, die mit einer Spannung von 12,5 kV, das ist das 1,3fache der Anregungsspannung, aufgenommen wurden, kann man die Absorption in der Antikathode vernachlässigen. Hingegen muß ihr Einfluß auf die Intensität der L-Linien, die mit mehr als dem Doppelten der Anregungsspannung aufgenommen wurden, wenigstens für die Dublette, deren Komponenten einen relativ großen Abstand voneinander haben, untersucht werden.

A. Jönsson[2]) hat eine Formel entwickelt, die den Einfluß der verschiedenen Anregungsspannungen und der Antikathodenabsorption berücksichtigt:

$$F = e^{-x^2 V^2}\left[\frac{V - V_0}{V_0} - lg\frac{V}{V_0} + \frac{x^2}{6 V_0}(2 V^3 + 3 V^2 V_0 + V_0^3)\right].$$

[1]) H. Th. Meyer, l. c. — [2]) A. Jönsson, ZS. f. Phys. **43**, 845, 1927.

Hier bedeutet F den Faktor, mit dem die Linienintensitäten zu multiplizieren sind. V und V_0 ist die an der Röhre liegende Spannung bzw. die Anregungsspannung in kV, $x^2 = \mu/b$, wo μ den Röntgenabsorptionskoeffizienten des Anodenmaterials bedeutet und b die Thomson-Whiddingtonsche Konstante ist, die die Bremskraft der Anode für die Elektronen angibt. b erhält man aus der Beziehung $b = \varrho \cdot 0{,}4 \cdot 10^6$. Hier ist ϱ die Dichte des Anodenmaterials. Die Jönssonsche Gleichung ist hier nach dem quadratischen Glied von x abgebrochen, weil sich zeigte, daß der Einfluß der höheren Glieder zu vernachlässigen ist. Die Absorptionskoeffizienten der Röntgenstrahlen in Ta wurden mit Hilfe der Koeffizienten des Platins aus den Tabellen von Landold-Börnstein nach der Formel von Richtmyer: $\mu/\varrho = 5{,}29 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^3 \frac{Z^{4,3}}{A}$ berechnet. In dieser Formel ist λ die Wellenlänge in Å, Z die Ordnungszahl und A das Atomgewicht.

2. In der Tabelle 3 stehen in der ersten horizontalen Kolonne die unkorrigierten Intensitätsrelationen für die K-Linien. Die einzelnen Werte sind schrittweise korrigiert, so daß die letzte horizontale Reihe die endgültigen Werte zeigt.

Tabelle 3.

	Co		Ni		Cu	
	$\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$	$\frac{\alpha_2}{\beta_1}$	$\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$	$\frac{\alpha_2}{\beta_1}$	$\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$	$\frac{\alpha_2}{\beta_1}$
Unkorrigiert	2,09	2,11	2,1	2,93	2,15	3,29
Korr. A	2,07	2,52	2,09	3,37	2,14	3,69
„ A + B	2,07	2,71	2,09	3,29	2,14	3,83
„ A + B + C . . .	2,07	3,0	2,08	3,63	2,13	4,23
„ A + B + C + D .	2,07	2,56	2,09	3,04	2,14	3,5

Die nächste Tabelle 4 zeigt die schrittweise Korrektion A bis E für die TaL-Linien.

Tabelle 4.

	$\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$	$\frac{\beta_1}{\alpha_2}$	$\frac{\beta_2}{\gamma_1}$	$\frac{\beta_1}{\beta_2}$	$\frac{\beta_3}{\beta_4}$	$\frac{l}{\eta}$	$\frac{\gamma_3}{\gamma_2}$	$\frac{\beta_2}{\beta_3}$	$\frac{\alpha_2}{l}$	$\frac{\gamma_1}{\gamma_3}$
Unkorrigiert	9,94	4,56	2,6	2,55	1,38	2,46	1,59	3,16	4,89	4,32
Korr. A	9,85	3,92	2,80	2,61	1,35	3,1	1,58	3,12	4,08	4,41
„ A + B	9,82	3,72	2,86	2,63	1,33	3,38	1,59	3,11	3,82	4,42
„ A + B + C . . .	9,73	3,25	3,19	2,71	1,31	3,94	1,58	3,06	3,4	4,53
„ A + B + C + D .	9,83	4,28	2,43	2,54	1,38	3,0	1,59	3,16	4,14	4,2
„ A+B+C+D+E .	9,83	5,89	1,79	3,24	1,39	2,25	1,60	2,21	4,21	3,63

V. Diskussion. Um die Grenzen der Genauigkeit zu ermitteln, werden die verschiedenen maximal möglichen Fehler für den ungünstigsten Fall, nämlich das Verhältnis $J\alpha_2/J_1$ addiert:

Die Ausmessung der Photometerkurven kann für das erwähnte Intensitätsverhältnis maximal $\pm 5\%$ Abweichung bringen.

Der Fehler, der den Absorptionskorrekturen anhaftet, läßt sich folgendermaßen abschätzen: Die Korrekturfaktoren haben die Form $e^{-(\mu_1 - \mu_2)\,d}$ oder angenähert $1 + (\mu_1 - \mu_2)\,d$. Da $(\mu_1 - \mu_2)\,d$ im schlechtesten Falle $^1/_5$ war, geht der Fehler der Absorption (etwa 3%) nur zu maximal $^1/_5$ in den Korrekturfaktor ein. Die Abhängigkeit der Kristallreflexion von der Wellenlänge dürfte $\pm 1\%$ Unsicherheit bringen, die Absorption in der Emulsion ebenfalls $\pm 1\%$.

Der Einfluß der Absorption in der Antikathode, der schwer abzugrenzen ist, wurde auf $\pm 14\%$ testgesetzt. So ergibt sich für den maximalen Fehler im ungünstigsten Falle.

1.	Auswertung der Photometerkurve . . .	5,0 %
2.	Korrektur A	0,6 %
3.	„ B	0,2 %
4.	„ C	1,0 %
5.	„ D	1,0 %
6.	„ E	14,0 %
	Summe $\sim$	20 %

Bei nahe beieinander liegenden Linien beträgt der maximale Fehler entsprechend weniger, so bei $J\alpha_1/J\alpha_2$ etwa 3%.

Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die Ergebnisse der K-Serie mit den Werten anderer Autoren überein. In der Tabelle 5 sind die Ergebnisse

Tabelle 5.

	Tantal			Wolfram	Platin	Thorium	Uran
	Hicks	Andrew	Bötzkes	Jönsson	Jönsson	Allison	Allison
l	36		2,41	3,2	3,4	3,6	2,4
α_3	11		10,2	11,5	11,4	12	11
α_1	100	100	100	100	100	100	100
η	1,2		1,07	1,3	1,5	1,8	1,0
β_6	—		—	1,0	1,5	1,4	1,6
β_2	20		15,8	20	23	—	28
β_4	6,4		5,1	5,2	5,2	—	4,1
β_7	0,4		—	—	—	0,4	0,4
β_5	—		—	0,2	—	62	6,4
β_1	57	72,3	59,8	52	51		49,4
β_9	0,5		—	—	—	—	—
β_{10}	—		—	—	—	—	—
β_3	7,4		7,15	8,2	8,2	3,3	4,2
γ_2	2,0		1,52	1,5	—	1,5	1,5
γ_3	2,7		2,43	2,0	—	—	1,4
γ_1	11	15,2	8,8	9	11	14	12
γ_5	0,6		—	0,4	—	—	—
γ_6	0,2		—	0,3	—	—	2,2
γ_4	0,8		—	0,6	—	—	—

der L-Linien zusammengestellt mit Werten von Hicks und Andrew[1]) an Ta, von Jönsson an Pt und W, und von Allison an Th und U. Die Übereinstimmung ist wesentlich schlechter als in der K-Serie.

Für eine Reihe von Linien läßt sich nun der Vergleich mit der Theorie anstellen. Das Intensitätsverhältnis von $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1$ sollte $9 : 1 : 5$ sein. Die Dublette $l : \eta$, $\beta_3 : \beta_4$ und $\gamma_3 : \gamma_2$ sollten das Intensitätsverhältnis $2 : 1$ aufweisen. — Die Messungen ergaben:

Tabelle 6.

	Uran Allison	Tantal Hicks	Tantal Bötzkes	Wolfram Jönsson	Platin Jönsson	Thorium Allison
$\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1$	9:0,99:4,44	9:0,99:5,1	9:0,92:5,4	9:1,04:4,7	9:1,03:4,6	9:1,08:4,85
$l : \eta$	2,4	3	2,25	2,5	2,27	2,0
$\beta_3 : \beta_4$	1,03	1,15	1,39	1,58	1,58	—
$\gamma_3 : \gamma_2$	0,93	1,35	1,60	1,33	—	—

Bei β_1 von Thorium, das von β_5 überlagert ist, wurde interpolierend nach einer Kurve von Allison[2]) der Wert $\beta_5 : \beta_1$ von Uran mit 13% eingesetzt. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist bei $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1$ nicht schlecht, bei den Dublette jedoch meist sehr unbefriedigend Die Werte der vorstehenden Tabelle stellen die relativen Intensitäten dar' mit denen die Linien die Antikathoden verlassen. In den Fällen Ta, W und Pt sind Korrekturen für die endliche Dicke der Antikathode, in allen Fällen Korrekturen für die Verschiedenheit der Anregungsspannungen von $L_\mathrm{I}\, L_\mathrm{II}\, L_\mathrm{III}$ angebracht. Aber auch so ist ein unmittelbarer Vergleich mit der Theorie eigentlich noch nicht zulässig. Zu berücksichtigen sind noch: 1. Das ν^4-Strahlungsgesetz[3]), 2. die unterschiedliche Ionisierungswahrscheinlichkeit der L-Unterniveaus, 3. die Fluoreszenzausbeute dieser Niveaus. Der Schritt 1. erfolgt einfach durch Division der Intensitätswerte mit ν^4 der betreffenden Linien. Zu 2. ist zu sagen, daß die oben erwähnte Korrektur E nur die Reduktion der Werte der von $L_\mathrm{I}\, L_\mathrm{II}\, L_\mathrm{III}$ ausgehenden Linien auf sehr hohe Elektronengeschwindigkeit bedeutet. Für die Ionisationswahrscheinlichkeit findet Bethe[4]) Proportionalität mit der reziproken Ionisierungsspannung, allerdings nur für sehr rasche Kathodenstrahlen. Leider ist über 3. die Fluoreszenzausbeute der Unterniveaus nichts bekannt[5]). Man kann daher diese Korrektur nur auf Grund plausibler Annahmen behandeln. Zunächst seien nur $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1$ und $l : \eta$ betrachtet.

[1]) V. J. Andrew, Phys. Rev. **42**, 591, 1932. — [2]) S. K. Allison, Phys. Rev. **34**, 7, 1929. — [3]) L. S. Ornstein, J. G. Eymers u. M. Coelingh, ZS. f. Phys. **44**, 653, 1927. — [4]) H. Bethe, Ann. d. Phys. **5**, 325, 1930. — [5]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Inzwischen ist das Verhältnis der L-Fluoreszenzausbeuten $F_\mathrm{I} : F_\mathrm{III}$ an Blei zu $2 : 9$ gefunden worden. B. E. Foster, Phys. Rev. **45**, 130, 1934.

Nach Durchführung der ν^4-Korrektur erhält man:

Tabelle 7.

	$\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1$	$l : \eta$
Ta	9 : 0,95 : 3,1	4,28
W	9 : 1,07 : 2,67	4,84
Pt	9 : 1,06 : 2,41	4,78
Th	9 : 1,13 : 1,99	5,76
U	9 : 1,04 : 2,11	7,35

Die Berücksichtigung der Ionisierungswahrscheinlichkeit liefert:

Tabelle 8.

	$\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1$	$l : \eta$
Ta	9 : 0,95 : 3,5	3,78
W	9 : 1,07 : 3,01	4,28
Pt	9 : 1,06 : 2,77	4,16
Th	9 : 1,13 : 2,51	4,76
U	9 : 1,04 : 2,66	6,07

Offenbar sind jetzt β_1 und η wesentlich schwächer, als man erwarten sollte. Man kann das so deuten, daß die Fluoreszenzausbeute des L_{II}-Niveaus, von dem diese Linien ausgehen, kleiner ist als die des L_{III} Niveaus. Diese Ausbeuten müßten sich um einen Faktor unterscheiden, der durch den Quotienten aus der relativen Intensität von β_1 und 5, ebenso durch den Quotienten aus 2 und dem Intensitätsverhältnis $l : \eta$ gegeben ist. Mit anderen Worten: es sollten die Quotienten der Fluoreszenzausbeuten $F_{II} : F_{III}$ von L_{II} und L_{III}, aus β_1 und $l : \eta$ berechnet, gleich herauskommen. Es ergibt sich für $F_{II} : F_{III}$

Tabelle 9.

	Aus β_1	Aus $l : \eta$	Differenz
Ta . . .	0,7	0,53	24%
W . . .	0,6	0,47	22%
Pt . . .	0,56	0,48	14%
Th . . .	0,50	0,42	16%
U . . .	0,53	0,33	40%

Angesichts der erheblichen Fehlerbreite in den Intensitätsmessungen sind die Differenzen im Rahmen dessen, was man erwarten kann. Auch das ursprüngliche $l : \eta$-Verhältnis zeigte Abweichungen der gleichen Größenordnung.

Dieselben Überlegungen und Berechnungen ergeben für Jönssons[1]) Messungen an Pd und Ag.

[1]) A. Jönsson, ZS. f. Phys. **41**, 801, 1927.

Hier sind also die Abweichungen viel kleiner als bei hohen Ordnungszahlen, und der Unterschied der Fluoreszenzausbeuten ist nur gering. Man darf aber nicht übersehen, daß diese Betrachtungen zu einem gewissen Grade durch die Verhältnisse bei $\beta_3 : \beta_4$ und $\gamma_3 : \gamma_2$ entwertet werden. Hier sind die Intensitätsverhältnisse durchweg viel kleiner als die Theorie verlangt, obwohl die beiden Dublette von einem Niveau (L_{I}) ausgehen und nur eine kleine Wellenlängendifferenz aufweisen, so daß die erwähnten Korrekturen also nicht in Betracht kommen. Es kommt noch hinzu, daß z. B. das Intensitätsverhältnis $K\beta_1 : K\beta_3$, $(K - M_{\mathrm{III}}) : (K - M_{\mathrm{II}})$ in Mo 2 : 1 ist (Allison und Armstrong, l.c.), während Jönsson[1]) bei demselben Element für $L\beta_3 : L\beta_4$, $(L_{\mathrm{I}} - M_{\mathrm{III}}) : (L_{\mathrm{I}} - M_{\mathrm{II}})$ den Wert 1,43 fand.

Tabelle 10.

	$\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1$	$l : \eta$
Ag	9 : 1,09 : 4,53	2,03
Pd	9 : 1,09 : 4,52	2,27
	$F_{\mathrm{II}} : F_{\mathrm{III}}$ aus β_1	aus $l : \eta$
Ag	0,91	0,97
Pd	0,90	0,88

Man kann sich auch hier mit charakteristischer Elektronenemission helfen und z. B. annehmen, daß der Übergang $L_{\mathrm{I}} - M_{\mathrm{III}}$ häufig zu der Emission eines Elektrons aus M_{II} führt. Dadurch wird $L\beta_3$ geschwächt. Mangels experimenteller Unterlagen über die Verteilung der Emission von Photoelektronen zweiter Art auf die verschiedenen Niveaus haben aber solche Annahmen kaum einen Wert.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nach Berücksichtigung aller notwendigen Korrekturen eine einigermaßen befriedigende Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Linienintensitäten in der L-Serie möglich ist, wenn strahlungslose Übergänge in Rechnung gestellt werden. Die wesentlichen Hindernisse einer exakten Vergleichsmöglichkeit sind: 1. die mangelnde Kenntnis der Absorption und Diffusion der Elektronen in der Antikathode, 2. das Fehlen hinreichender Zahlen über die Fluoreszenzausbeuten der Röntgen-Unterniveaus.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Dessauer, danke ich wärmstens für die dauernde Förderung dieser Untersuchung, Herrn Priv.-Doz. Dr. E. Wilhelmy für die Anregung zu dem Thema und viele Ratschläge.

Über den Diamagnetismus organischer Verbindungen im Hinblick auf den Einfluß von Temperatur und Konstitution.

(2. Mitteilung.)

Von **B. Cabrera** und **H. Fahlenbrach** in Madrid.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1934.)

Die Suszeptibilität der primären Alkohole ist in Gebieten um den Schmelzpunkt in der gleichen Weise wie die Wassersuszeptibilität temperaturabhängig, die der anderen untersuchten organischen Substanzen überall temperaturunabhängig. Alle untersuchten organischen Substanzen haben am Schmelzpunkt eine magnetische Sprungstelle, die eine Funktion des elektrischen Moments der Molekel zu sein scheint. Die Arbeit bringt weiterhin Beiträge zur Pascalschen Additionstheorie des Diamagnetismus, Isomerieuntersuchungen und thermomagnetische Studien an Gläsern.

1. Als Fortsetzung zu einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit unter dem gleichen Titel[1]) soll hier über weitere Untersuchungen der gleichen Art berichtet werden. Die Hauptprobleme, um die es sich dort handelte, waren: Die Beziehung von Suszeptibilität und Temperatur, der Zusammenhang zwischen Schmelzpunktdifferenz und elektrischem Dipolmoment, Untersuchungen über das Pascalsche Additionsgesetz und speziell über die numerische Gültigkeit der Pascalschen Zahlen. Hinzu kommt hier noch das magnetische Verhalten von Isomerie.

2. Die experimentellen Angaben decken sich im wesentlichen mit denen, die wir in unseren früheren gemeinsamen Arbeiten[2]) veröffentlicht haben. Da wir hier auch Absolutwerte der Suszeptibilität von festen Substanzen zu bestimmen hatten, mußte die Formel (5) (a. a. O. S. 572) durch eine allgemeinere ersetzt werden. Die feste Substanz füllt nämlich den Raum in dem Glasbehälter nicht dicht, so daß man unter den Integralen [Formel (4), a. a. O.] für Wasser und die feste Substanz verschiedene Volumenelemente zu berücksichtigen hat. Wir ersetzten Formel (5) daher durch:

$$\chi_0 = \frac{\dfrac{K_1 - K_2}{p_0}}{\dfrac{K_1' - K_2}{p_{H_2O}}} (\chi_{H_2O} - \varkappa_L) + \frac{\varkappa_L}{\varrho}. \qquad (5')$$

[1]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **85**, 568, 1933. Im folgenden a. a. O. — [2]) Neben a. a. O. ZS. f. Phys. **82**, 759, 1933; An. d. Soc. Esp. Fis. Quim. **31**, 401, 1933.

Dabei bedeuten p_O und p_{H_2O} die in dem Glasbehälter abgewogenen Massen bzw. der organischen Substanz oder des Wassers. ϱ = spezifisches Gewicht der organischen Substanz. Für Flüssigkeiten ist Formel (5′) auch gegen (5) vorzuziehen, weil die Genauigkeit, jedesmal ein bestimmtes Volumen zu füllen, geringer ist als eine entsprechende Wägung.

3. Es bleibt ferner zu erwähnen, daß wir im Verlaufe der experimentellen Ausführung dieser Arbeit eine starke Heraufsetzung der Genauigkeit der

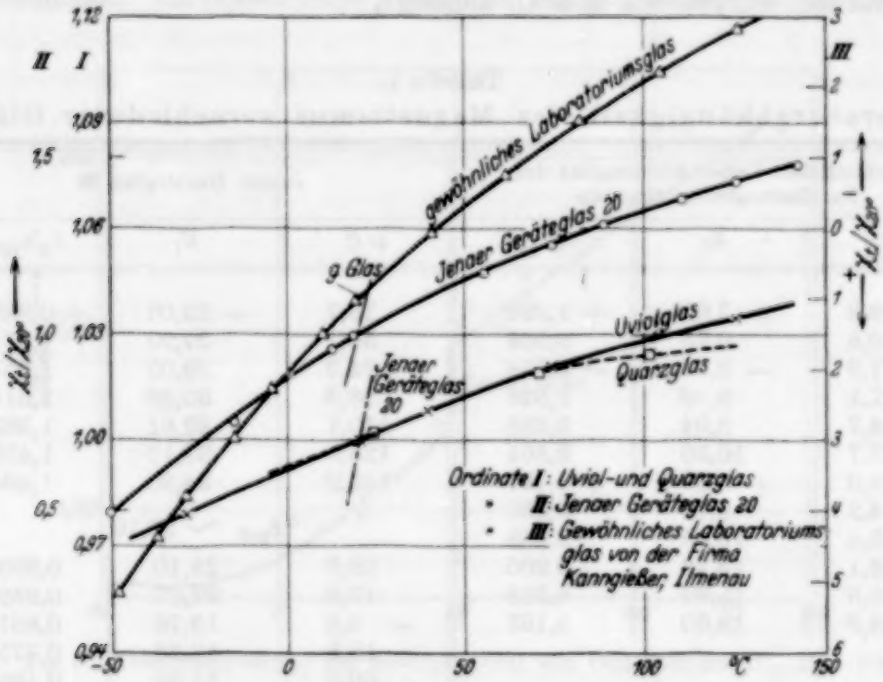


Fig. 1. Temperaturverlauf der Suszeptibilität verschiedener Gläser.

thermomagnetischen Untersuchungen dadurch erzielten, daß wir auf Grund magnetischer Untersuchungen verschiedener Gläser (Glas des Handels von der Firma Kannegießer (Ilmenau), Jenaer Geräteglas 20, Uviolröhrenglas von Schott und Gen. und Quarzglas) in der Lage waren, das geeignete für die jeweilige Untersuchung auszuwählen. Bisher war neben der starken Temperaturabhängigkeit des Magnetismus der verwandten Gläser eine minimale Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der Substanz nur außerordentlich schwer und ungenau festzustellen. Gläser mit schwachem Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität zu finden, war, um mit unserer Apparatur weiter zu kommen, geradezu ein Erfordernis. Bei der Untersuchung diamagnetischer Lösungen hat sich die Glasauswahl besonders fruchtbringend erwiesen[1]).

[1]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **89**, 166, 1934.

Wegen des allgemeinen experimentellen Interesses von Glas seien hier einige Angaben über die Untersuchungen gemacht. Wir fanden — wie auch theoretisch zu erwarten ist —, daß ein starker Diamagnetismus eines Glases immer mit einer geringen Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität verbunden ist. Umgekehrt sind schwach diamagnetische Gläser, da sie stärkere paramagnetische Bestandteile enthalten, magnetisch sehr stark temperaturabhängig (siehe dazu Fig. 1 und Tabelle 1). Die Figuren und Tabellen wurden wie a. a. O. angelegt.

Tabelle 1.
Temperaturabhängigkeit des Magnetismus verschiedener Gläser.

Gewöhnliches Laboratoriumsglas der Fa. Kannegießer, Ilmenau			Jenaer Geräteglas 20		
t^0 C	K_t	χ_t/χ_{20^0}	t^0 C	K_t	χ_t/χ_{20^0}
19,0	+ 3,68	+ 1,022	18,7	— 23,00	+ 0,9957
40,8	0,25	0,069	55,1	27,20	1,1775
61,8	— 2,73	— 0,758	74,3	29,05	1,2576
82,1	5,50	1,528	88,3	30,30	1,3117
104,7	8,04	2,233	110,1	32,01	1,3857
125,7	10,30	2,861	125,6	33,12	1,4337
10,0	+ 5,39	+ 1,497	143,0	34,30	1,4848
— 4,2	8,10	2,250			
— 15,4	10,65	2,958		$\chi_{20^0} \sim 23{,}10$	
— 28,1	13,70	3,806	18,7	23,10	0,9957
— 36,5	15,69	4,358	12,5	22,27	0,9599
— 48,9	18,60	5,167	— 4,8	19,76	0,8517
			— 15,5	17,98	0,7750
			— 50,6	11,50	0,4957
	$\chi_{20^0} \sim 3{,}60$			$\chi_{20^0} \sim 23{,}20$	

Uviolröhrenglas			Quarz		
t^0 C	K_t	χ_t/χ_{20^0}	t^0 C	K_t	χ_t/χ_{20^0}
20,0	— 55,44	+ 1,0000	23,3	— 50,46	+ 1,0022
39,8	55,90	1,0083	70,3	51,32	1,0193
74,3	56,59	1,0208	101,5	51,58	1,0244
125,7	57,36	1,0346			
— 28,1	54,27	0,9789			
	$\chi_{20^0} \sim 55{,}44$			$\chi_{20^0} \sim 50{,}35$	

Tabelle 1 ermöglicht außerdem einen groben Vergleich der Absolutwerte der Suszeptibilität der verschiedenen Gläser, da die Gläser ungefähr von der gleichen Form waren und ungefähr an den gleichen Stellen des Feldes untersucht wurden. Bei allen diesen Angaben kann es sich so nur um eine erste Information handeln; denn wir fanden z. B. im Verlauf

unserer Untersuchung (während eines Jahres) große magnetische Unterschiede an dem Glas der Firma Kannegießer, die auf verschiedener chemischer Zusammensetzung beruhen. Wir verwenden heute zu unseren thermomagnetischen Untersuchungen Uviolröhrenglas von Schott und Genossen — Quarzglas empfahl sich nicht wegen seines hohen Schmelzpunktes. Für die Bestimmung der Absolutwerte der Suszeptibilität bei Zimmertemperatur benutzen wir das gewöhnliche Handelsglas von Kannegießer. Im ersten Falle kommt es nämlich darauf an, Behälter mit

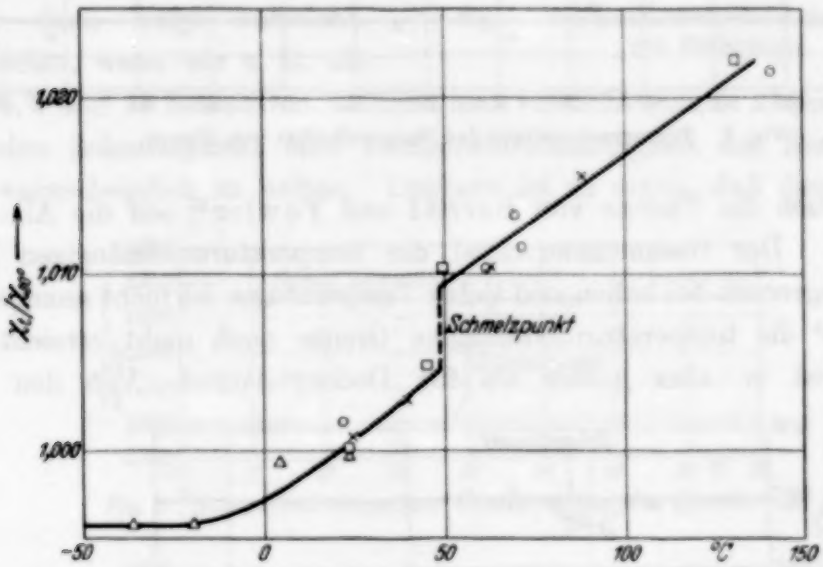


Fig. 2. Temperaturverlauf der Suszeptibilität von Cethylalkohol ($C_{16}H_{33}\cdot OH$).

möglichst temperaturunabhängigem Magnetismus zu besitzen, im zweiten hingegen möglichst gering magnetische. Wir sind im Begriff, durch Verwendung von Uviolröhren geringerer Wandstärke (die bisherige Wandstärke war 0,5 mm) die Genauigkeit der Methode noch zu erhöhen.

4. Zur Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen gelangten: normaler Cethylalkohol, Hexan, Benzol, Essigsäure, Para- und Orthokresol, Para-, Meta- und Orthonitrotoluol und Parachlorphenol; außerdem studierten wir Isoamylalkohol und Kohlenstoff (verbrannter Zucker) nur bei Zimmertemperatur. Die Präparate erhielten wir wieder zum größten Teil als reinste Präparate von Kahlbaum oder Merck, zum Teil auch aus der organisch-chemischen Abteilung dieses Instituts. Ergaben sich Zweifel an einer genügenden Reinheit der Präparate, so wurden diese in der organischen Abteilung entsprechend gereinigt. Eine Reihe der oben angegebenen Substanzen wurde ursprünglich nach der Größe der elektrischen Momente

und nach einer für unsere Apparatur günstigen Lage des Schmelzpunktes ausgesucht.

5. *Cethylalkohol* ($C_{16}H_{33}OH$) (Fig. 2). Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zeigt ein analoges Verhalten, wie von uns früher bei Octyl-, Dodecylalkohol, Wasser (a. a. O.) und schwerem Wasser[1]), festgestellt worden ist und könnte also wieder mit den dort vertretenen Assoziations- und Polymerisationsvorstellungen gedeutet werden. Vielleicht

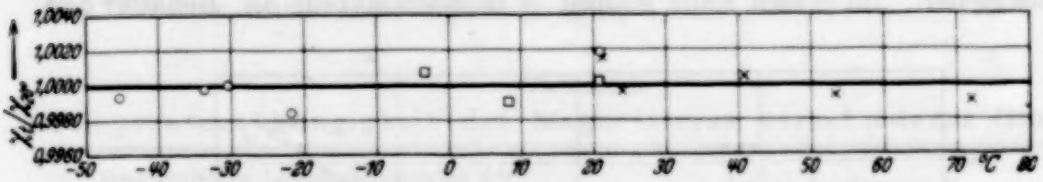



Fig. 3. Temperaturverlauf der Suszeptibilität von Hexan.

läßt sich auch die Theorie von Bernal und Fowler[2]) auf die Alkohole ausdehnen. Der Gesamtunterschied der temperaturunabhängigen Suszeptibilitätsgrenzen bei hohen und tiefen Temperaturen ist nicht anzugeben, da bei 135° die temperaturunabhängige Grenze noch nicht erreicht ist. Jedenfalls ist er aber größer als für Dodecylalkohol. Von den hier

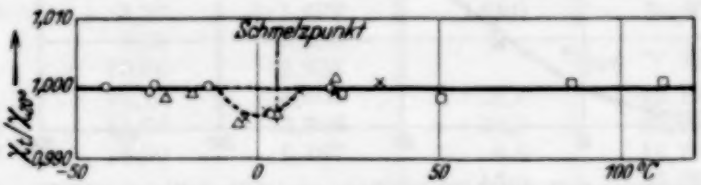


Fig. 4. Temperaturverlauf der Suszeptibilität von Benzol.

untersuchten organischen Substanzen ist innerhalb der Meßgenauigkeit Cethylalkohol (vielleicht müßte man noch Benzol ausnehmen) der einzige Stoff, der Temperaturabhängigkeit in einem größeren Temperaturintervall zeigt. Danach gewinnen wir den Eindruck, daß in der Reihe der diamagnetischen organischen Substanzen Stoffe mit einigermaßen merkbarer Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität (Wassertyp) sehr selten zu sein scheinen.

6. Die Fig. 3 bis 11 geben den Temperaturverlauf der Suszeptibilität der anderen unter 4. aufgeführten Substanzen wieder. Daneben haben wir uns darauf beschränkt, nur die Tabelle 2 zu bringen. Sie soll einen Einblick in die Genauigkeit der Untersuchungen, besonders nach

---

[1]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, Naturwissensch. **22**, 417, 1934. — [2]) D. Bernal u. R. H. Fowler, Journ. Chem. Phys. **1**, 515, 1933; Trans. Faraday Soc. **29**, 1049, 1933.

der Verwendung von Uviolröhrenglas geben. Die Genauigkeit beträgt dann einige Zehntel Promille.

Ob, was die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität anbetrifft, der Unterschied zwischen Wasser und den Alkoholen einerseits und den anderen organischen Substanzen andererseits nur qualitativer Natur ist, ist noch nicht einwandfrei feststellbar, da selbst die hohe Genauigkeit unserer Apparatur dazu nicht ausreicht. Immerhin, wenn wir z. B. die Fig. 6, 9 und 10 betrachten, so kann man versucht sein, in kleinen Gebieten um den Schmelzpunkt eine Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität für wahrscheinlich zu halten. Dagegen ist zu sagen, daß diese vielleicht

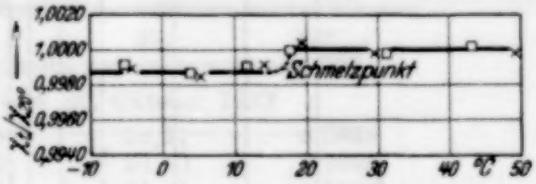


Fig. 5. Temperaturverlauf der Suszeptibilität von Essigsäure.

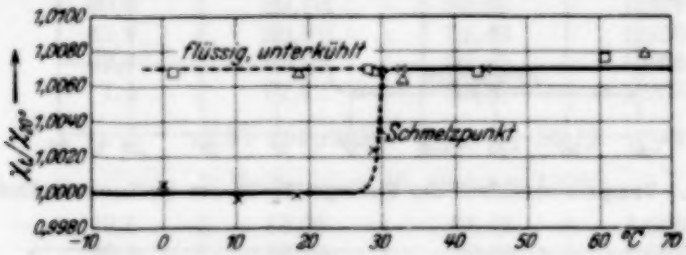


Fig. 6. Temperaturverlauf der Suszeptibilität von Orthokresol.

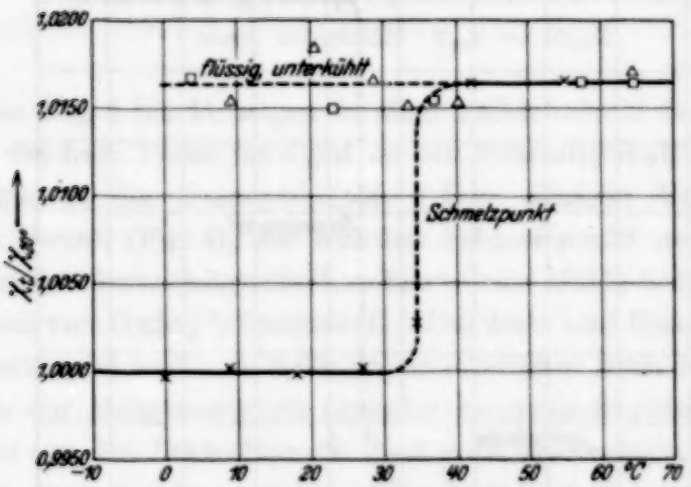


Fig. 7. Temperaturverlauf der Suszeptibilität von Parakresol.

durch den Umstand vorgetäuscht sein kann, daß in kleinen Intervallen um den Schmelzpunkt der Körper nur sehr langsam die Temperatur der Umgebung annimmt. Die Widersprüche unserer Resultate über die Temperaturabhängigkeit zu einer Reihe von Ergebnissen, die in Indien von Bhatnagar

und seinen Mitarbeitern[1]) gefunden worden sind, scheinen sich einer freundlichen Mitteilung Professor Bhatnagars zufolge aufzuklären. Wir sind

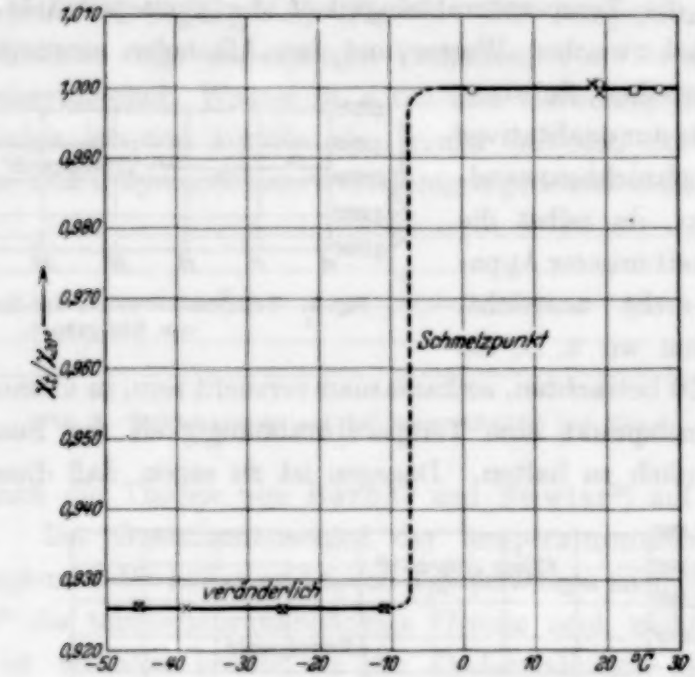


Fig. 8. Temperaturverlauf der Suszeptibilität von Orthonitrotoluol.

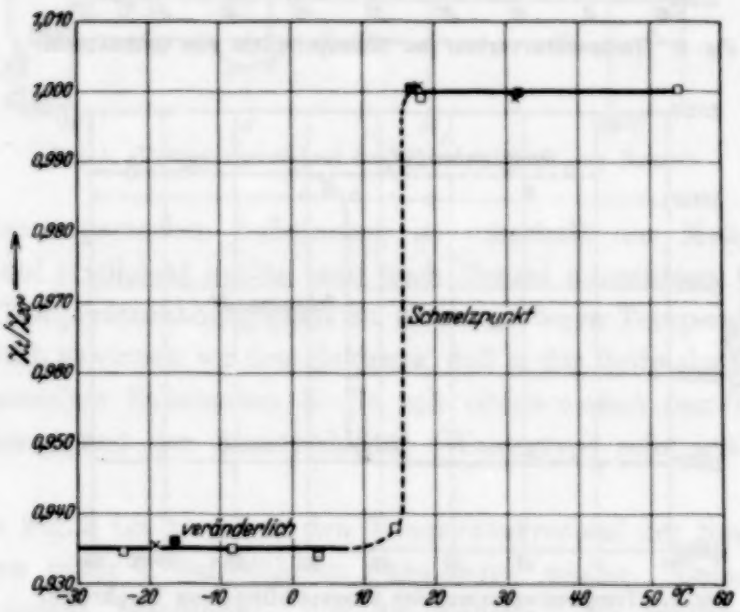


Fig. 9. Temperaturverlauf der Suszeptibilität von Metanitrotoluol.

nach wie vor der festen Ansicht, daß bei den diamagnetischen, organischen Substanzen eine auftretende Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

[1]) Z.B. M.A.Azim, S.S.Bhatnagar, R.N. Mathur, Phil. Mag. **16**,580, 1933.

nur im Zusammenhang mit dem Schmelzpunkt und dem magnetischen Unterschied zwischen fester und flüssiger Phase zu erklären ist.

Tabelle 2.

Temperaturabhängigkeit des Diamagnetismus von Orthokresol.

t^0 C	K'_t	K_t	χ_t/χ_{20^0}
	1. Reihe vom 30. Oktober 1933		
18,2	90,26	51,41	0,9998
10,3	90,05	51,40	0,9996
0,0	89,81	51,44	1,0004
28,9	90,54	51,54	1,0024
32,6	90,83	51,78	1,0070
44,3	90,98	51,78	1,0070
	$\chi_{20^0} \sim 51{,}42$		
	2. Reihe vom 24. Oktober 1933		
29,3	88,57	52,48	1,0069
60,8	89,10	52,52	1,0077
43,3	88,81	52,48	1,0069
32,6	88,55	52,45	1,0064
1,4	87,92	52,47	1,0068
	nicht unterkühlt $\chi_{20^0} \sim 52{,}12$		
	3. Reihe vom 25. Oktober 1933		
18,5	88,35	52,45	1,0065
29,5	88,55	52,46	1,0067
32,6	88,59	52,44	1,0063
66,3	89,18	52,52	1,0078
	nicht unterkühlt $\chi_{20^0} \sim 52{,}12$		

7. Die Fig. 3 bis 11 zeigen in allen Fällen sowohl für die flüssige wie auch für die feste Phase bis dicht an den Schmelzpunkt eine Temperaturunabhängigkeit der Suszeptibilität. Den einzigen Unterschied bildet vielleicht Benzol (Fig. 4), das um den Schmelzpunkt im Gesamtintervall von 20° in der thermomagnetischen Kurve eine Mulde hat. Dasselbe wurde auch schon von Oxley[1]) festgestellt. Das feste und flüssige Aggregat von Benzol, genügend weit vom Schmelzpunkt entfernt betrachtet, sind dagegen innerhalb der Meßgenauigkeit einander magnetisch gleich. Die Unregelmäßigkeit um den Schmelzpunkt muß wohl einer vorübergehenden Transformation zugeschrieben werden. Ein besonderes Interesse verdient auch hier noch Paranitrotoluol (Fig. 10). Paranitrotoluol ist in der Reihe der von uns untersuchten Substanzen die einzige, bei der der Diamagnetismus der festen Substanz größer ist als der der flüssigen. Um so interessanter

[1]) A. E. Oxley, Phil. Trans. **214**, 109, 1914.

fanden wir es, daß dagegen die beiden anderen Isomere, Meta- und Orthonitrotoluol (Fig. 8 und 9) den stärkeren Diamagnetismus für die flüssige Phase besaßen. Die Fig. 6 und 7 müssen ferner noch hervorgehoben werden. Es handelt sich dabei um Para- und Orthokresol. Diese Substanzen sind Beispiele starker Unterkühlung (größer als 30°). Der Magnetismus der

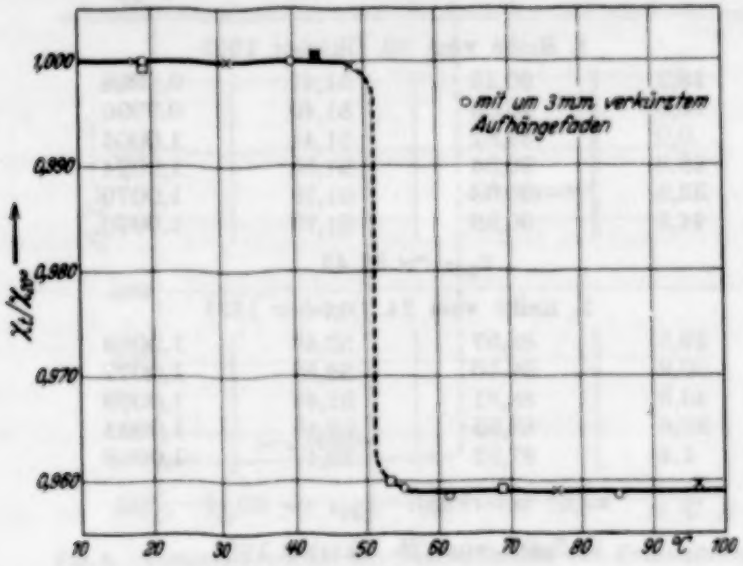


Fig. 10. Temperaturverlauf der Suszeptibilität von Paranitrotoluol.

unterkühlten Flüssigkeit stimmt zu dem der Flüssigkeit im nicht unterkühlten Zustande und nicht etwa zu dem der festen Substanz bei der gleichen Temperatur.

8. Was den Sprung der Suszeptibilität am Schmelzpunkt angeht, so ist zunächst zu berichten, daß wir bei einigen Substanzen auf Schwierigkeiten stießen, Schwierigkeiten, die durch unsere Versuchsanordnung bedingt zu sein scheinen. Es sind dieses vor allen Dingen Parachlorphenol und die Nitrotoluole. Wir fanden z. B. für Parachlorphenol (Fig. 11) bei der magnetothermischen Untersuchung des festen Zustandes nach mehrmaliger Kristallisation, daß sein Magnetismus scheinbar sehr großen Schwankungen unterworfen ist. Und zwar schwankte er zwischen einem bis zu 10% kleineren Diamagnetismus als dem der flüssigen Phase und einem 5% größeren. Der Grund scheint, wie unter anderem auch Röntgenaufnahmen im hiesigen Institut wahrscheinlich gemacht haben, in einer verschiedenen Größe und Orientierung der Kristalle zu suchen zu sein. Und zwar sind die Unterschiede wohl dadurch hervorgerufen, daß einmal bei plötzlicher, schneller Kristallisation sich winzig kleine Kriställchen bilden und sich so die Magnetismen in den verschiedenen bevorzugten Achsen

besser mitteln — wir fanden in diesem Falle einen sehr geringen Diamagnetismus — im anderen Falle aber, im Falle langsamer Kristallisation, größere Kristalle mit einer bestimmten Orientierung, die durch das Magnetfeld gegeben sein kann, entstehen. Dieser Orientierung scheint ein starker Diamagnetismus zu entsprechen. Im ersten Falle erschien die Substanz

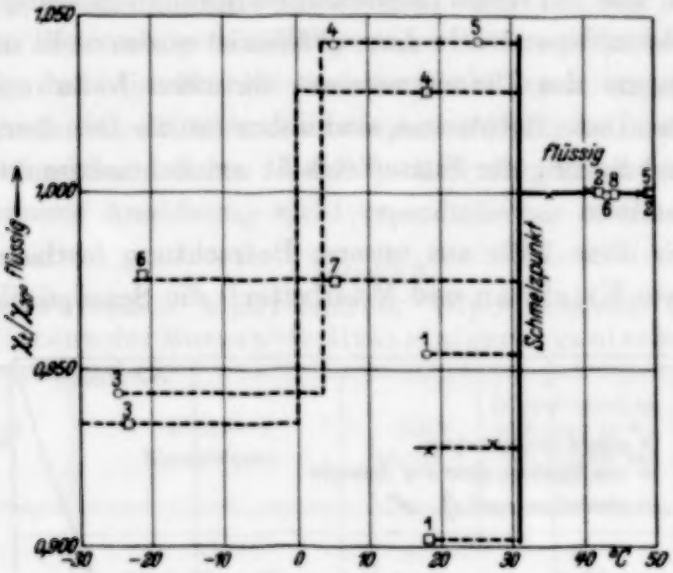


Fig. 11. Temperaturverlauf der Suszeptibilität von Parachlorphenol.

milchig, im zweiten Falle gläsern, schon rein äußerlich ein Beweis für eine verschiedene Größe der Kristalle. Ein besonderes Interesse beansprucht noch das bisher nicht restlos geklärte Ergebnis, daß, wenn wir bei — 20 bis — 30°, also 50° unter dem Schmelzpunkt, die Substanz sprunghaft kristallisieren ließen und demgemäß einen kleinen Diamagnetismus vorfanden, wir in einigen Fällen, nachdem wir kurze Zeit darauf wieder zu höheren Temperaturen dicht unterhalb des Schmelzpunktes übergingen, einen Sprung zu einem starken Diamagnetismus feststellen konnten. Unter dem Einfluß des Magnetfeldes könnte sich dort also wieder eine Umwandlung zur Orientierung aus dem unorientierten Zustand vollzogen haben, und zwar nur dann, wenn die Bindungen im nichtorientierten Zustande noch nicht lange genug bestanden haben, um die nötige Festigkeit zu erhalten. Diese Auffassung wurde uns durch Versuchsresultate nahegelegt. Fig. 11 gibt einen Teil unserer Versuche an Parachlorphenol wieder. Die Zahlen an den Meßpunkten geben die Reihenfolge der untersuchten Punkte an. Auch für Ortho- und Metanitrotoluol fanden wir eine scheinbare Schwankung des Diamagnetismus des festen Zustandes, wenn wir die Substanzen verschiedene Male aus der Schmelze kristallisierten. Der Grund könnte eben-

falls in einer verschiedenen Größe und Orientierung der Kristalle liegen. Wir haben einer solchen Klarstellung keine Untersuchungen gewidmet. In den Fig. 8 und 9 haben wir nur den Magnetismus gleicher Kristallisation eingezeichnet. Die Unterschiede betragen auch hier einige Prozente. Für Metanitrotoluol haben wir außer den beiden Meßreihen der Fig. 9 noch zwei andere vorliegen, eine mit einem magnetischen Sprung von 8,5%, die andere von 13,8% am Schmelzpunkt. In diesen Fällen ist es also nicht möglich, eindeutig die Differenz des Diamagnetismus zwischen fester und flüssiger Phase anzugeben. Diese Substanzen sind daher für die Beziehung zwischen Dipolmoment und Sprung der Suszeptibilität am Schmelzpunkt höchstens qualitativ verwendbar.

9. Wenn wir diese Fälle aus unserer Betrachtung fortlassen — man müßte ähnlich wie Krishnan und Mitarbeiter[1]) die Suszeptibilität in den

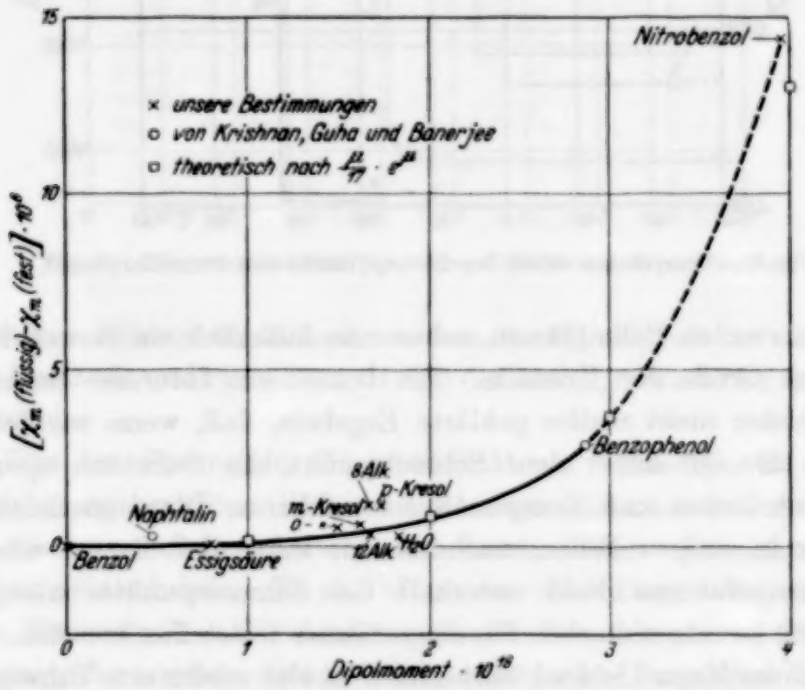


Fig. 12. Beziehung zwischen dem elektrischen Dipolmoment und der Differenz der Molekularmagnetismen am Schmelzpunkt.

verschiedenen Achsen des Kristalls bestimmen und den Mittelwert bilden —, so zeigen trotzdem Fig. 12 und Tabelle 3 für alle anderen untersuchten Körper, daß eine Beziehung zwischen der Größe des elektrischen Dipolmoments und dem Schmelzpunktsprung der Suszeptibilität zu bestehen scheint. Als Ordinate von Fig. 12 haben wir diesmal gegen früher (a a. O.)

[1]) K. S. Krishnan, B. C. Guha u. S. Banerjee, Phil. Trans. **231**, 235, 1932.

sinnvoller die Differenz der molekularen Suszeptibilität am Schmelzpunkt aufgetragen, als Abszisse die Größe des Dipolmoments (mittlere Werte aus Debye: „Polare Molekeln"). Auch die Nitrotoluole zeigen in unserem unvollkommenen Experiment bei großem Dipolmoment einen großen Schmelzpunktsprung in der Suszeptibilität. Jedoch reichen die mittleren gemessenen Werte nicht aus, um in den in Fig. 12 eingezeichneten Kurvenzug hineinzupassen. Andererseits können wir aber sicher sein, daß die für die anderen Substanzen angegebenen Werte stimmen, denn eine störende Anisotropie wird sich bei mehreren Kristallisationen bemerkbar machen dadurch, daß der Magnetismus der festen Phase in unserer Anordnung nicht reproduzierbar wäre.

Tabelle 3.

Beziehung zwischen elektrischem Dipolmoment und Schmelzpunktsdifferenz der Suszeptibilität einiger organischer Substanzen.

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$ Einzelwerte	$\mu \cdot 10^{18}$ Mittel	Schmelzpunktsdifferenz in % des Wertes bei 20° C	χ_M fest $-$ χ_M flüssig $\cdot 10^6$
Benzol	0	0	0	0
Naphthalin	0; 0,69; 0,72	0,47	0,33	0,3 (Kr.)
Essigsäure	1,04; 0; 1,4; 0,74	0,80	0,13	0,05
o-Kresol	1,44; 1,54	1,49	0,70	0,52
m-Kresol	1,60; 1,73	1,67	0,48	0,31
p-Kresol	1,64; 1,81	1,73	1,64	1,18
Octylalkohol	1,64; 1,70	1,67	1,05—1,25	1,18
Dodecylalkohol	1,62	1,62	0,3—0,5	0,6
Cethylalkohol	1,66	1,66	0,4—0,6	1,0
Wasser	1,7; 1,87; 1,85; 1,84; 1,9	1,83	2,2	0,3
Benzophenon	2,5; 3,13; 2,95	2,86	2,67	2,9 (Kr.)
Nitrobenzol	3,90; 3,84; 3,98; 4,08	3,95	23,5	14,4
	höchstens qualitativ zu verwerten:			
o-Nitrotoluol	3,75; 3,64	3,70	7,5	6
m-Nitrotoluol	4,20	4,20	6,5—9	4,5 bis 6,5
p-Nitrotoluol	4,50; 4,31	4,40	4,3	—3
p-Chlorphenol	2,4	2,4		8 bis —4

Die Werte für Naphthalin und Benzophenon sind aus einer Arbeit von Krishnan, Guha und Banerjee (l. c.) entnommen.

Eine Volumenänderung am Schmelzpunkt kann unser Ergebnis nicht beeinträchtigen, da diese für alle Substanzen größenordnungsgemäß gleich ist und weil immer mit den gleichen Dimensionen der Versuchsgläschen und Aufhängefäden gearbeitet wurde, die verschiedenen Proben also immer ungefähr an der gleichen Stelle des Magnetfeldes untersucht wurden.

Darüber hinaus untersuchten wir erneut Nitrobenzol im festen Zustande und fanden gute Übereinstimmung mit unserem früheren Ergebnis (a. a. O.). Der starke Sprung scheint also auch quantitativ reell zu sein. Daneben sind in Fig. 12 noch Punkte für eine Funktion $d = \frac{u}{17} \cdot e^u$ eingezeichnet, die mit der experimentellen Kurve gut übereinstimmen. (d = Differenz der Molekularsuszeptibilität am Schmelzpunkt, u = elektrisches Dipolmoment.) Der Beziehung zwischen Schmelzpunktsdifferenz der Suszeptibilität und Dipolmoment könnte vielleicht ein solches Exponentialgesetz zugrunde liegen.

Anschaulich kann man sich die Beziehung zwischen Dipolmoment und Schmelzpunktsdifferenz der Suszeptibilität durch auf Dipolanziehungen gegründete Assoziationsvorstellungen machen, wenn man annimmt, daß die feste und flüssige Substanz aus Komplexen mit verschiedener Molekülanzahl bestehen. Die Dipolanziehungen werden Deformationen der Elektronenhülle und ihrer einzelnen Elektronenbahnen hervorrufen. Das beeinflußt nach den theoretischen Vorstellungen auch den Diamagnetismus, für den die Größe der mittleren Elektronenbahn maßgebend ist. Je stärker das Dipolmoment ist, um so stärker müßte danach auch der Unterschied des Diamagnetismus der beiden verschiedenen Assoziationsgrade sein.

Die neuere Theorie für Wasser von Bernal und Fowler[1]), die weniger Wert auf den Assoziationsgrad als vielmehr auf eine Konstitution der Moleküle legt, könnte vielleicht ganz ähnlich zur Deutung herangezogen werden. Der Unterschied zwischen festen und flüssigen Aggregaten würde hier im wesentlichen auf einen verschiedenen Konstitutionstyp der Moleküle zurückzuführen sein. Und zwar bewirken die zweifellos vorhandenen Dipolkräfte der Nachbarn Verzerrungen der Elektronenbahnen der Molekel und beeinflussen so wieder den Diamagnetismus. Hier muß man nun aber noch die Annahme machen, daß für den Konstitutionstyp des festen Zustandes diese Dipolwechselwirkungen bedeutend größer sind als für die Flüssigkeit, alsdann gelangt man in analoger Weise zu einer anschaulichen Deutung der hier behandelten Beziehung. Wir haben guten Grund anzunehmen, daß im festen Zustande und nicht etwa in der Flüssigkeit (für die Deutung wären beide Annahmen gleichwertig) die stärkere Dipolwechselwirkung vorhanden ist, weil Untersuchungen über das Pascalsche Additionsgesetz die Flüssigkeit als normal und das feste Aggregat als komplex aufgezeigt haben. Wir verweisen zur näheren Orientierung auf den Abschnitt 11. Aus der Beziehung zwischen Dipolmoment und Schmelzpunktsdifferenz

[1]) D. Bernal u. R. H. Fowler, l. c.

der Suszeptibilität ergibt sich vielleicht für die Zukunft das experimentelle Problem, Dipolmomente durch magnetische Untersuchungen am Schmelzpunkt zu bestimmen. Eine dankenswerte Aufgabe bleibt es, die Beziehung experimentell durch magnetische Messungen von Substanzkristallen in den verschiedenen Kristallachsen zu festigen. Dieses ist uns leider aus experimentellen Gründen bisher versagt geblieben.

10. Es bleibt an dieser Stelle ausdrücklich hervorzuheben, daß es aus den magnetischen Resultaten nicht gerechtfertigt erscheint, dem Wasser in der molekulartheoretischen Deutung eine allzu starke Sonderstellung einzuräumen. Wir sahen, daß zumindest den Alkoholen dieselbe Deutung zukommen muß. Ja vielleicht verhält sich die ganze Materie in kleinen Temperaturgebieten so, wie Wasser und die Alkohole in größeren Intervallen. Eine weitere Ausdehnung müssen die bisher nur für flüssiges Wasser ausgearbeiteten theoretischen Vorstellungen auch für die festen Aggregate erfahren. Die magnetischen Resultate sind zudem nicht die einzigen, die im festen Aggregat um den Schmelzpunkt in einigen Fällen eine Variabilität aufdeckten. Z. B. zeigt ja auch die Dielektrizitätskonstante von Eis nach Untersuchungen von H. Wintsch[1]) in der Nähe des Schmelzpunktes eine ganz ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die magnetische Suszeptibilität. Es ist uns bisher noch nicht gelungen, den Mechanismus, warum eine starke Assoziation der Flüssigkeit immer mit einer starken „Assoziation" des festen Zustandes verbunden ist, zu erkennen. In allen Fällen, in denen wir eine Abhängigkeit der Suszeptibilität der Flüssigkeit von der Temperatur feststellten, war nämlich auch die Suszeptibilität des festen Aggregats variabel mit der Temperatur. Deswegen scheint es uns auch notwendig, beide Temperaturabhängigkeiten in der gleichen Weise erklären zu müssen und nicht für die feste und flüssige Phase zwei verschiedene Interpretationen heranzuziehen.

11. Tabelle 4 zeigt die Absolutwerte der untersuchten Substanzen, die nach a. a. O. besonderer Untersuchungen bedurften, weil die Schwierigkeiten, die Substanzen genau an der gleichen Stelle des Magnetfeldes zu untersuchen, besondere Maßnahmen erforderten. Bei der Bestimmung der Absolutwerte der Suszeptibilitäten verfolgten wir vor allen Dingen die Frage der Gültigkeit des Pascalschen Additionsgesetzes: $\chi_m = \sum_i \chi_{a_i} + \lambda$, wo χ_m und χ_a bzw. die Molekular- und Atomsuszeptibilität bedeuten, und λ wahrscheinlich eine spezifische Konstante für die durch bestimmte chemische Bindungen erzeugte Deformation der äußeren Elektronenbahnen ist.

---

[1]) H. Wintsch, Helv. Phys. Acta **5**, 126, 1932.

Bekanntlich nehmen ja bei Pascal[1]) die λ eine außerordentliche Fülle und Mannigfaltigkeit an. Es bleibt zu fragen, ob man nicht zu größeren Vereinfachungen kommen kann, ob man nicht mit einigen charakteristischen λ-Werten (wie z. B. einem Wert für den Benzolring usw.) zur Beschreibung der Verhältnisse auskommt. A. a. O. fanden wir schon für die Reihe der primären Alkohole im flüssigen Zustand, daß ein Additionsgesetz ohne λ sehr genau erfüllt zu sein scheint, daß aber die Pascalschen Zahlen χ_a (C) $= -6{,}00 \cdot 10^{-6}$ oder χ_a (H) $= -2{,}93 \cdot 10^{-6}$ zu hoch zu sein scheinen. Mit χ_a (C) $= -5{,}60 \cdot 10^{-6}$ kann man unter Beibehaltung der Pascalschen Zahlen für H und O die Suszeptibilitäten der flüssigen Alkohole sehr genau berechnen. Das gleiche gilt für einen Vertreter der ähnlich gebauten Hydrocarbone, für flüssiges Hexan. Ebenso ergibt sich eine glänzende Übereinstimmung für Essigsäure. Es lag daher nahe, eine Neubestimmung des Kohlenstoffs vorzunehmen. Jedoch Kohlenstoff aus Zucker stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Pascalschen Wert überein. Dieses besagt schließlich aber auch nicht viel, dem flüssigen C könnte trotzdem ein kleinerer Wert zukommen. [Man vergleiche dazu das Resultat Oxleys[2]) an Quecksilber.]

Für die anderen untersuchten Substanzen kommen wir nun aber auch schon ohne λ nicht mehr aus, für den flüssigen Zustand nicht und erst recht nicht für den festen. Andererseits könnte man den Unterschied bei den Alkoholen gegenüber den Pascalschen theoretischen Werten in einem Unterschied von χ (H) suchen. Aus den experimentellen Werten von Hexylalkohol ($H(CH_2)_6OH$) ($\chi = -79{,}81 \cdot 10^{-6}$) und Hexan ($H(CH_2)_6H$) ($\chi = -74{,}35 \cdot 10^{-6}$) resultiert $\chi_H - \chi_{OH} = 5{,}46 \cdot 10^{-6}$. Bei den Alkoholen fanden wir $\chi_H + \chi_{OH} = -10{,}55 \cdot 10^{-6}$. Daraus erhält man $\chi_H = -2{,}55 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{OH} = 8{,}03 \cdot 10^{-6}$. Bei Annahme dieses Wertes für χ_H errechnet sich aus $\chi_{CH_2} = -11{,}48 \cdot 10^{-6}$, $\chi_C = -6{,}39 \cdot 10^{-6}$ in besserer Übereinstimmung zu unserem gemessenen Werte. Ein analoger Vergleich von Hexan mit Amylalkohol ergibt $\chi_{OH} = -7{,}81 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{CH_3} = -14{,}21 \cdot 10^{-6}$ in hinreichender Übereinstimmung zu dem vorigen. Aus den Werten für Benzol und Nitrobenzol errechnet man $\chi_H - \chi_{NO_2} = 9{,}51 \cdot 10^{-6}$. Das führt mit $\chi_H = -2{,}55 \cdot 10^{-6}$ auf $\chi_{NO_2} = -12{,}05 \cdot 10^{-6}$, während das Gas nach Sonć paramagnetisch ist ($\chi = 3{,}26 \cdot 10^{-6}$ bei 130° C). Der Unterschied ist vielleicht durch eine Deformation durch den Benzolkern bedingt.

Für die Kresole errechnet man mit diesen Zahlen

$$\chi = \chi_{C_6H_6} + \chi_{CH_3 \cdot OH} - 2\chi_H = -70{,}04 \cdot 10^{-6},$$

für die Nitrotoluole:

$$\chi = \chi_{C_6H_6 \cdot NO_2} + \chi_{CH_3} - \chi_H = -74{,}28 \cdot 10^{-6}.$$

Die Unterschiede gegen die gemessenen Werte betragen:

	Kresole	Nitrotoluole
Orto	$-3{,}56 \cdot 10^{-6}$	$2{,}43 \cdot 10^{-6}$
Meta	$-2{,}26 \cdot 10^{-6}$	$1{,}86 \cdot 10^{-6}$
Para	$-1{,}28 \cdot 10^{-6}$	$3{,}39 \cdot 10^{-6}$

Sie sind von derselben Größenordnung, haben allerdings verschiedenes Vorzeichen.

[1]) P. Pascal, Ann. chim. phys. **19**, 5, 1910; **25**, 289, 1912; **29**, 218, 1913. — [2]) A. E. Oxley, l. c.

Tabelle 4.

Absolutwerte der Suszeptibilität organischer Substanzen.

Substanzen	$-\chi \cdot 10^7$	Mittel $-\chi \cdot 10^7$	Molsuszeptibilität der Flüssigkeit	Andere Autoren	Pascal-Theorie	Wir mit χ_a (C) $= -5{,}60 \cdot 10^{-6}$	Molsuszeptibilität des festen Zustandes
			$-\chi_m \cdot 10^6$				
Benzol	6,815 6,812 6,786	6,807 ±0,018 18,2 °C	53,10	55,1 [1]	55,08	51,18	53,10
Essigsäure	5,370 5,381 5,291	5,347 ± 0,056 18,1 °C	32,10	33,1 [1]	32,94	32,14	32,05
Hexan	8,672 8,667 8,569	8,636 ± 0,067 20,8 °C	74,35	76,4 [1]	77,0	74,62	—
Kohlenstoff (Zucker)	5,198 5,202 5,200	5,200 ± 0,002 18,8 °C	—	6,00 [1] 6,14 [2]	6,00	5,60	6,24
Cethylalkohol	7,578 7,578 7,564	7,573 ± 0,009 17,5 °C	>187,5	—	185,8	192,15	182,8
Isoamylalkohol	7,801 7,779 7,773	7,784 ± 0,017 17,3 °C	68,57	70,4 [1]	70,1	67,95	—
Ortonitrotoluol	5,225 5,235 5,266	5,242 ± 0,024 18,3 °C	71,85	72,92 [1] 76,94 [3]	73,3	74,39	66
Metanitrotoluol	5,291 5,283 5,278	5,284 ± 0,007 18,5 °C	72,42	75,70 [3]	—	74,39	66—68
Paranitrotoluol	5,159 5,185 —	5,172 ± 0,013 61,0 °C	70,89	—	—	74,39	73,9
Parachlorphenol	5,897 5,908 5,886 5,872	5,891 ± 0,019 17,3 °C	75,70	65,54 [3]	—	72,96	68—79
Ortokresol	6,816 6,812 6,791	6,806 ± 0,016 17,7 °C	73,54	73,62 [3]	—	67,25	73,02
Parakresol	6,585 6,586 6,628	6,600 ± 0,028 18,0 °C	71,32	72,75 [3]	—	67,25	70,14

[1]) P. Pascal, Ann. chim. phys. **25**, 344ff., 1912; **29**, 218ff., 1913. — [2]) M. Owen, Ann. d. Phys. **37**, 657, 1912. — [3]) S. S. Bhatnagar, R. N. Mathur u. R. S. Mal, Phil. Mag. (7) **10**, 101, 1930.

Substanzen	$-\chi \cdot 10^7$	Mittel $-\chi \cdot 10^7$	Molsuszeptibilität der Flüssigkeit	Andere Autoren	Pascal-Theorie	Wir mit χ_a (C) $= -5{,}60 \cdot 10^{-6}$	Molsuszeptibilität des festen Zustandes
			$-\chi_m \cdot 10^6$				
Schon a. a. O. angegeben:							
Metakresol	6,705 6,685 6,668 6,702	6,690 ± 0,022 21,9 °C	72,30	72,32 [1] 72,6 [2]	—	67,25	71,99
Nitrobenzol	5,102 5,094 5,074	5,090 ± 0,016 20,8 °C	62,61	61,54 [3]	61,39	62,04	48,21

Die in der Tabelle angegebenen Werte wurden auf $\chi_{H_2O} = -0{,}720 \cdot 10^{-6}$ bei 20° C bezogen.

12. Die durch Isomerie ausgezeichneten Substanzen bedürfen besonderer Betrachtung. Beim Isoamylalkohol haben wir ein Beispiel dafür, daß eine Verzweigung einer Strukturkette den Diamagnetismus erhöht, ein Ergebnis, das schon Pascal beobachtet hatte. Auch diesem Umstand trägt Pascal durch ein λ Rechnung. Die Nitrotoluole und Kresole liefern uns andere Beispiele von Isomerie, die kürzlich schon eingehend von Bhatnagar, Mathur und Mal[1]) untersucht worden sind. Orthoverbindungen sind diamagnetischer als Paraverbindungen (vgl. Tabelle 4). Derartige charakteristischen Unterschiede für die Isomere finden sich auch in den anderen physikalischen Konstanten[4]).

Die Übereinstimmung unserer Werte mit denen anderer Autoren ist hinreichend (vgl. Tabelle 4). Von den Pascalschen Werten weichen die unserigen fast allgemein in derselben Weise ab. Bis auf Nitrobenzol sind alle unsere Werte kleiner als die Pascalschen. Ausgezeichnet stimmen unsere Werte für Meta- und Orthokresol zu denen von Bhatnagar und seinen Mitarbeitern. Dagegen sind die Abweichungen bei den Nitrotoluolen und noch mehr bei Parachlorphenol ungeheuer. Mit uns stimmt bei Orthonitrotoluol der experimentelle Wert von Pascal gut überein.

13. Große Schwierigkeiten begegnet das Pascalsche Gesetz vor allen Dingen bei den organischen Verbindungen im festen Zustande. Wir[5]) haben schon kürzlich versucht es zu retten, indem wir die Annahme machten, daß die λ des Pascalschen Gesetzes und die Schmelzpunktsdifferenzen der Suszeptibilität die gleiche Ursache haben, nämlich Störungen der äußeren Elektronenschale der Atome sein sollen, die durch chemische oder

[1]) S. S. Bhatnagar, R. N. Mathur u. R. S. Mal, Phil. Mag. (7) **10**, 101, 1930. — [2]) R. N. Mathur, Ind. Journ. Phys. **15**, 207, 1931. — [3]) P. Pascal, Ann. chim. phys. **25**, 344 ff., 1912; **29**, 218 ff., 1913. — [4]) Vgl. Tabelle 2 in S. S. Bhatnagar, R. N. Mathur u. R. S. Mal, Phil. Mag. (7) **10**, 101, 1930. — [5]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, C. R. **197**, 379, 1933.

durch kristalline Kräfte bedingt sind. Für die Schmelzpunktsdifferenz haben wir nahegelegt, daß diese Störungskräfte elektrischer Natur sind. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Kräfte, die im Pascalschen Gesetz ein λ verursachen, ähnlicher Art sind. Bekanntlich sind ja auch die Dipolmomente der Para, Meta und Orthoisomere sehr stark verschieden. Um das Additionsgesetz auch für den festen Zustand halten zu können, müßte man ein λ, das eine Funktion des elektrischen Dipolmoments wäre, einführen. Man müßte also setzen: χ_m (flüssig) $= \chi_m$ (fest) $+ \lambda\,(u)$. Wir haben hier also eine starke Berührung unserer Anschauungen über die Beziehungen zwischen Dipolmoment und Schmelzpunktssprung der Suszeptibilität und der λ-Theorie des Pascalschen Additionsgesetzes. Beide könnten in den von Fajans[1]) mit Erfolg eingeführten Deformationen der Elektronenhülle begründet sein. Die höheren Alkohole mit 8, 12 und 16 Atomen Kohlenstoff zeigen, daß keineswegs ein einfaches Additionsgesetz für den festen Zustand gilt mit eventuellen anderen als den Pascalschen Zahlen. Die molaren Suszeptibilitäten der drei Alkohole im festen Zustand als Funktion der Anzahl der C-Atome ergeben keineswegs eine Gerade, wie nach einem einfachen Additionsgesetz zu erwarten wäre. Daraus hätte man auch zu schließen, daß das λ nicht oder zum mindesten nicht in einfacher Weise von der chemischen Konstitution abhinge. Unsere Ausführungen über die Pascalsche Theorie sind stark spekulativ. Man bedarf neuer Werte mehrerer Substanzen, deren Absolutwerte mit größerer Genauigkeit bestimmt sind. Jedoch glauben wir einige wesentlichen Hinweise für die Zukunft gegeben zu haben.

Nach alledem ist die Frage der Allgemeingültigkeit von Additionsgesetzen im Gebiet des Magnetismus heute wieder mehr denn je brennend. Das bezieht sich auch auf die Mischungsgesetze für organische und anorganische diamagnetische Substanzen, wo in letzter Zeit Zweifel an der Gültigkeit aufgetaucht sind, und ferner auch auf das Wiedemannsche Gesetz des Magnetismus von Lösungen. Beobachtete Konzentrationsabhängigkeiten bilden auch hier Zweifel für die Gültigkeit des Additionsgesetzes. In allen diesen Fällen scheint aber das Additionsgesetz an sich exakt, nur ändern sich wahrscheinlich unter gegenseitiger Wechselwirkung die Magnetismen der Summanden, so daß aus diesem Grunde scheinbar eine falsche Summe resultiert[2]).

---

[1]) K. Fajans, ZS. f. Elektrochem. **34**, 502, 1928. — [2]) Für die Wiedemann-Regel bei diamagnetischen, wässerigen Lösungen vgl. B. Cabrera und H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **89**, 166, 1934.

Zusammenfassung.

1. Zwischen — 50 und 140° C wurden die Suszeptibilitäten folgender Substanzen untersucht: Laboratoriumsglas, Jenaer Geräteglas 20, Uviol- und Quarzglas, Cethylalkohol, Hexan, Benzol, Essigsäure, Ortho- und Parakresol, Ortho-, Meta- und Paranitrotoluol, Parachlorphenol. Bei Zimmertemperatur wurde außerdem die Suszeptibilität von Isoamylalkohol und von Zuckerkohlenstoff ermittelt.

2. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von Cethylalkohol verhält sich wie die von Octyl- und Dodecylalkohol. Nach beiden Seiten hinreichend weit vom Schmelzpunkt besteht Temperaturunabhängigkeit. Im Intervall um den Schmelzpunkt steigt der Diamagnetismus mit steigender Temperatur.

3. Alle anderen untersuchten organischen Substanzen mit einer komplizierten Ausnahme von Benzol sind bis dicht an den Schmelzpunkt im festen und im flüssigen Zustande magnetisch temperaturunabhängig.

4. Am Schmelzpunkt selbst springt die Suszeptibilität. Diese Schmelzpunktsdifferenzen der Suszeptibilität scheinen in einfacher Gesetzmäßigkeit (Form eines Exponentialgesetzes) zum elektrischen Dipolmoment der Substanz zu stehen. Die Beziehung konnte durch eine elektrische Deformation der Elektronenhülle anschaulich gedeutet werden.

5. Es wird der Versuch gemacht, die λ-Theorie Pascals (λ = Zusatzkonstante des Pascalschen Additionsgesetzes) zu vereinfachen und auf den festen Zustand auszudehnen. Die Ursache der λ wird Störungen der Elektronenhülle durch chemische oder kristalline Kräfte zugeschrieben.

6. Eine Verzweigung einer Strukturkette wie im Isoamylalkohol erhöht den Diamagnetismus. Orthoverbindungen sind stärker diamagnetisch als Paraverbindungen.

7. Eine magnetische Untersuchung von Gläsern ergab für Quarz und Uviolröhrenglas starken Diamagnetismus und einen geringen Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität, für Laboratoriumsglas von Kannegießer, Ilmenau, schwachen Paramagnetismus und einen starken Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität.

Zu danken haben wir Herrn Professor Mandinaveitia, der uns bei allen chemischen Fragen bereitwilligst mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat. H. Fahlenbrach dankt außerdem wieder der „Junta de relaciones culturales" und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für geldliche Unterstützung.

Madrid, Instituto Nacional de Fisica y Chimica.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.)

Zeeman-Effekt an Triplettbanden. Einfluß des Magnetfeldes auf die Linien der dritten positiven Kohlenoxydbanden.

Von **R. Schmid** in Budapest.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1934.)

Die Ergebnisse älterer und neuerer Untersuchungen über den Zeeman-Effekt an Triplettbanden werden, auf Grund der Hundschen Formeln für Bandenterme, gedeutet. In den bisher untersuchten $^3\Pi \to {}^3\Pi$-Banden des C_2 (Swan) und N_2 (zweite positive Gruppe) und in den $^3\Pi \to {}^3\Sigma$-Banden des NH (bei 3660 Å) ist nur der „Regulierungs"- oder „Vereinfachungs"-Effekt zu beobachten. Nun könnten in den dritten positiven Kohlenoxydbanden $^3\Pi \to {}^3\Sigma$ wahre Aufspaltungen der Linien selbst beobachtet werden. Zweiglinien, deren Endzustand ein $^3\Pi_1$-Term ist (z. B. R_2), geben scharfe Triplette mit zweifachnormalem Komponentenabstand; Linien, die zu den $^3\Pi_0$ und $^3\Pi_2$ gehören (R_1, R_3 usw.), zeigen verwaschenere und breite Aufspaltungsbilder. Die Beobachtungstatsachen lassen sich deuten durch die Annahme, daß der $^3\Pi$-Endterm zum Hundschen Falle b) gehört und daß der obere $^3\Sigma$-Term einem Paschen-Back-Effekt unterlegen ist.

I. Die bisher auf Zeeman-Effekt untersuchten Triplettbanden lassen sich unterteilen erstens in Banden von H_2 und He_2, die l-Entkoppelung anzeigen und zweitens in Banden der schwereren Moleküle wie C_2, N_2, NH, CO. Vorliegende Arbeit befaßt sich mit diesen letzteren[1]). Die theoretischen Formeln — die im folgenden benutzt werden sollen — für die Extremfälle a), b) und Paschen-Back sind von Hund[2]) gegeben. Nach denen hat man für die — in Lorentz-Einheiten: $\Delta\nu_{\text{norm.}} = 4{,}7 \cdot 10^{-5}\,\text{H (Gauß)}$ ausgedrückten — Termaufspaltungen:

a) $$\frac{\Delta F(J)}{\Delta \nu_n} = \frac{M_J(\Sigma+\Lambda)(2\Sigma+\Lambda)}{J(J+1)},$$

b) $$\frac{\Delta F(J)}{\Delta \nu_n} = \frac{M_J}{J(J+1)}\left[\frac{\Lambda^2}{2K(K+1)}\{J(J+1)+K(K+1)-S(S+1)\}\right.$$
$$\left. + J(J+1) - K(K+1) + S(S+1)\right],$$

Paschen-Back $$\frac{\Delta F(K)}{\Delta \nu_n} = \frac{M_K \Lambda^2}{K(K+1)} + 2M_S,$$

[1]) Eine Behandlung der Zeeman-Effekte von Triplettbanden mit l-Entkoppelung befindet sich bei J. S. Mills, Phys. Rev. **38**. 1148, 1931. — [2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926.

wo den Symbolen die üb' che Bedeutung zukommt. Für einen $^3\Pi$-Term mit normaler Termordn' g ergibt sich also:

Term	Λ	Σ	S	J	$\lvert M\rvert$	Aufspaltung	
						Fall a)	Fall b)
$^3\Pi_0$	1	-1	1	$K+1$	$\leqq(K+1)$	0	$M\left(\frac{1}{(K+1)^2}+\frac{2}{K+1}\right)$
$^3\Pi_1$		0		K	$\leqq K$	$\frac{M}{K(K+1)}$	$M\left(\frac{3}{K(K+1)}-\frac{1}{K^2(K+1)^2}\right)$
$^3\Pi_2$		$+1$		$K-1$	$\leqq(K-1)$	$\frac{6M}{K(K+1)}$	$M\left(\frac{1}{K^2}-\frac{2}{K}\right)$

Für einen $^3\Sigma$-Term kommt außer Paschen-Back wohl nur Fall b) in Betracht:

Term	Λ	S	J	$\lvert M\rvert$	Aufspaltung
$^3\Sigma_0$	0	1	$K+1$	$\leqq(K+1)$	$\frac{2M}{K+1}$
$^3\Sigma_1$			K	$\leqq K$	$\frac{2M}{K(K+1)}$
$^3\Sigma_2$			$K-1$	$\leqq(K-1)$	$\frac{-2M}{K}$

Und endlich im Paschen-Back-Effekt:

Term	Aufspaltung		
	$M_S=+1$	$M_S=0$	$M_S=-1$
$^3\Sigma$	$+2$	0	-2
$^3\Pi$	$\frac{M_K}{K(K+1)}+2$	$\frac{M_K}{K(K+1)}$	$\frac{M_K}{K(K+1)}-2$

wo $\lvert M_K\rvert \leqq K$.

Fig. 1 stellt die Termaufspaltungen ΔF als Funktion der Rotationsquantenzahlen K — in Lorentz-Einheiten gezeichnet — dar.

Für verschiedentliche Übergänge läßt sich etwa folgendes voraussagen:

$^3\Pi_{a)} \longleftrightarrow {}^3\Pi_{a)}$. In den Zweigen P_1 und R_1 ($^3\Pi_0 \to {}^3\Pi_0$-Übergang) gar kein Effekt. In den Zweigen P_2 und R_2 ($^3\Pi_1 \to {}^3\Pi_1$-Übergang) und P_3, R_3 ($^3\Pi_2 \to {}^3\Pi_2$-Übergang) wegen des Auswahlprinzips $\Delta M = \pm 1{,}0$ ein, mit wachsendem K sich sehr rasch — etwa wie $1/K^3$ — verengendes Aufspaltungsbild.

$^3\Pi_{b)} \longleftrightarrow {}^3\Pi_{b)}$. In den Übergängen $^3\Pi_0 \to {}^3\Pi_0$ und $^3\Pi_2 \to {}^3\Pi_2$ etwa wie $1/K^2$, im Übergange $^3\Pi_1 \to {}^3\Pi_1$ etwa wie $1/K^3$ konvergierende Breite des Aufspaltungsbildes.

$^3\Pi_{a)} \longleftrightarrow {}^3\Pi_{b)}$. Im Übergange $^3\Pi_0 \longleftrightarrow {}^3\Pi_0$ ein etwa 4 $\Delta\nu_{norm}$ breites Aufspaltungsbild fast von den ersten paar K-Werten an. Dasselbe gilt auch für $^3\Pi_2 \longleftrightarrow {}^3\Pi_2$, nur daß hier die maximale Breite von vier Lorentz-Einheiten nur bei höheren Rotationsquantenzahlen erreicht wird. Dagegen im Übergange $^3\Pi_1 \longleftrightarrow {}^3\Pi_1$ ein, etwa wie $1/K^3$ sich verengendes Aufspaltungsbild.

$^3\Sigma_{b)} \longleftrightarrow {}^3\Sigma_{b)}$ etwa wie $^3\Pi_{b)} \longleftrightarrow {}^3\Pi_{b)}$.

$^3\Sigma_{b)} \longleftrightarrow {}^3\Pi_{a)}$. In den Zweigen, die zu $^3\Sigma_0$ oder $^3\Sigma_2$ gehören, erwartet man ungefähr 4 $\Delta\nu_{norm}$ breite, in denen, die zu $^3\Sigma_1$ gehören etwa wie $1/K^3$ sich verengende Aufspaltungsbilder.

$^3\Sigma_{b)} \longleftrightarrow {}^3\Pi_{b)}$. In den Hauptzweigen etwa wie $1/K^3$ sich verengende, in den Nebenzweigen etwa 4 $\Delta\nu_{norm}$ breite Aufspaltungsbilder.

In allen oben geschilderten Fällen also — von den Linien mit den niedrigsten Rotationsquantenzahlen (die übrigens in überfüllte Kantengebiete fallen und sich der Beobachtung in der Regel entziehen) abgesehen — befindet sich im Zeeman-Bilde an der Stelle der feldlosen Linie ein mehr oder minder ausgebreiteter Linienkomplex, dessen Feinstruktur in den meisten Fällen nicht auflösbar erscheint, da sogar in Spektren von größeren Gittern die feldlose Linienbreite mit der Feinstruktur der Zeeman-Bilder die gemeinsame Größenordnung besitzt. Auf ähnliche Verhältnisse stoßen wir bei gleichzeitigem Paschen-Back-Effekt der Anfangs- und Endzustände. Wegen des Auswahlprinzipes $\Delta M_S = 0$ fallen die Kombinationen der zweifachnormalweiten Triplettkomponente (mit $M_S = +1, -1, 0$) der Terme eben auf die Stelle der feldlosen Linien. Im vollkommenen Paschen-Back-Effekt gibt der Übergang $^3\Sigma \to {}^3\Sigma$ überhaupt keine Aufspaltungen; Übergänge $^3\Sigma \longleftrightarrow {}^3\Pi$ bzw. $^3\Pi \to {}^3\Pi$ erzielen nur mäßige, etwa wie $1/K^2$ bzw. $1/K^3$ sich verengende Aufspaltungsbilder.

II. Da infolge des Instandsetzens des Paschen-Back-Effektes die ursprüngliche Triplettstruktur $^3\Pi_0$, $^3\Pi_1$, $^3\Pi_2$ verlorengeht, erklärt sich die bereits von Fortrat[1]) berichtete „Regulierung" oder „Vereinfachung" der Triplettbandenlinien unter dem Einfluß des Magnetfeldes. Fortrat untersuchte die $^3\Pi \to {}^3\Pi$-Swan- (C_2) und zweite positive Stickstoffbanden. Betrachtet man seine Figuren, die die Swanbande 5165 Å und die Stickstoffbande 33[illegible]1 Å mit und ohne Magnetfelder darstellen, so ergibt sich im Felde ein Zusammenrücken der feldlosen Triplette, die durch die Zweiglinien R_1, R_2 und R_3 gebildet sind. Die Triplettaufsapltung der $^3\Pi$-Terme der Swanbanden ist viel kleiner als die der Stickstoffbanden; ein Paschen-Back-Effekt kann sich also leichter ausbilden. In der Tat schmelzen die R_1, R_2, R_3-

[1]) R. Fortrat, Ann. de phys. **3**, 282, 1915.

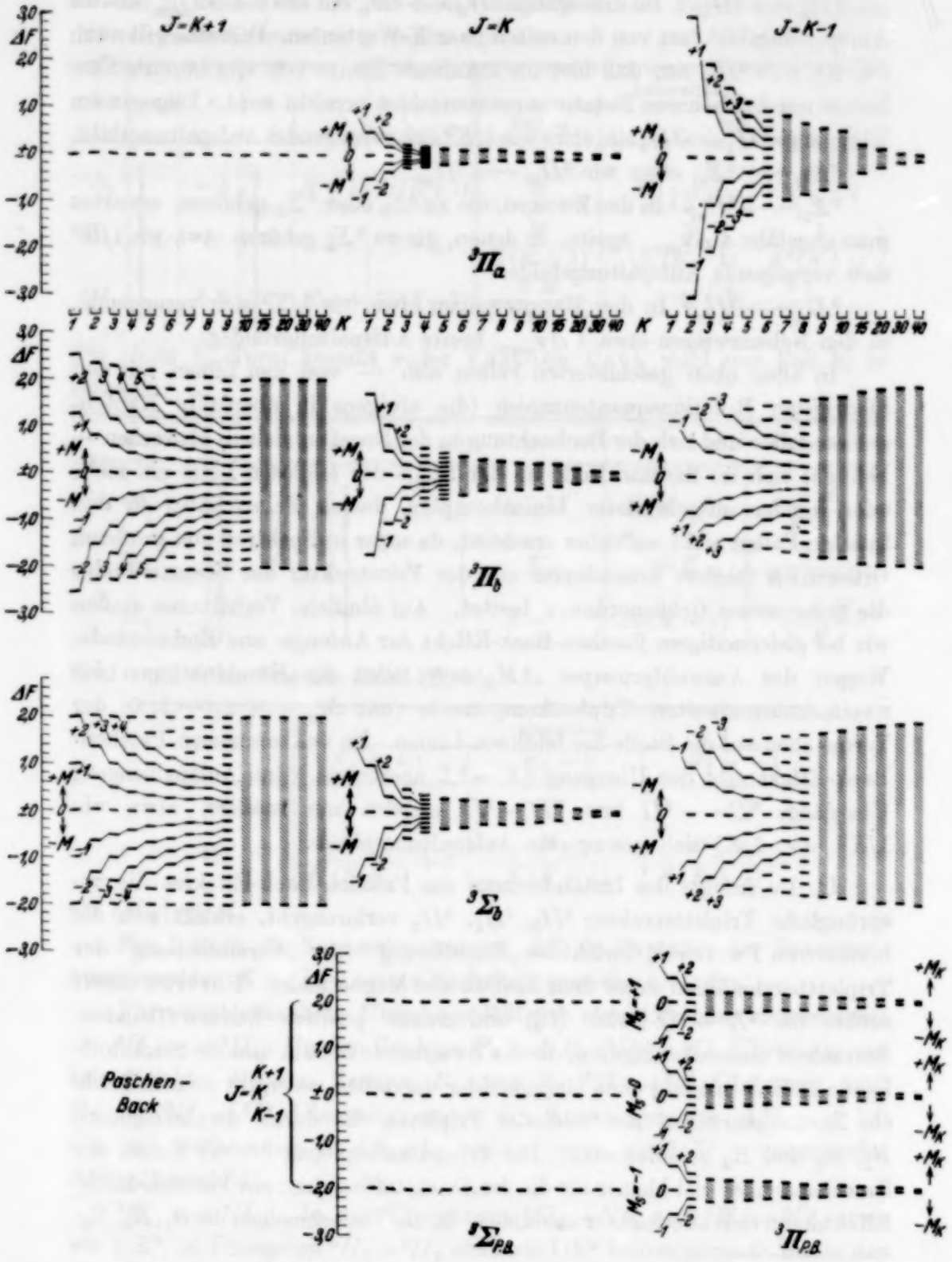

J-K+1
J-K
J-K-1
ΔF
3,0
2,0
1,0
±0
-1,0
-2,0
-3,0
$^3\Pi_a$
$^3\Pi_b$
$^3\Sigma_b$
Paschen-Back
J-K
K+1
K-1
$^3\Sigma_{PB}$
$^3\Pi_{PB}$

Fig. 1.

Triplette der Swanbande in einem Felde von 40000 Gauß zu einer einfachen Linie zusammen, während in der Stickstoffbande nur eine Verengung des Tripletts zu sehen ist.

Wie Fortrat erkannte, geht diese „Vereinfachung" oder „Regulierung" mit der zweiten Potenz der Feldstärke vor sich. Dasselbe wurde für die NH-Bande $^3\Pi_{b)} \to {}^3\Sigma$ bei 3660 Å von Batsch[1]) festgestellt. Letzterer Verfasser findet auch — im Sinne obiger Auseinandersetzungen — daß die Linien der Nebenzweige infolge des Feldes stärker verbreitert worden sind.

Die Ursache, weswegen in den Swan-, zweiten positiven N_2- und NH-Banden keine wahre Aufspaltung, sondern nur Vereinfachungseffekte zu beobachten waren, liegt offenbar in der Feststellung (fundiert auf die Molekülkonstanten und Bauart der Banden), daß obere und untere Zustände dieser Banden auch in dem Sinne ähnlich zueinander sind, daß sie gleichzeitigerweise Neigung zum Übergehen vom Fall a) nach b) bzw. nach Paschen-Back zu haben scheinen.

Betrachtet man dagegen in der Fig. 1 solche $^3\Sigma \longleftrightarrow {}^3\Pi$-Kombinationen, bei welchen der $^3\Sigma$-Term Paschen-Back-Effekt schon wohl erleidet, wenn der $^3\Pi$-Term noch nicht zerstört ist, so ergeben sich wahre Zeeman-Triplette, deren Komponente in der zweifachnormalen Entfernung voneinander stehen.

Tatsächlich beobachtete schon Croze[2]), daß einige Köpfe der ersten positiven Stickstoffbanden $^3\Pi \to {}^3\Sigma$ sich unter dem Einfluß des Magnetfeldes in zweifachnormale Triplette spalten. Dasselbe wurde auch für die Köpfe der dritten positiven Banden des Kohlenoxyds $^3\Sigma \to {}^3\Pi$ vom Verfasser[3]) festgestellt, wodurch der damals noch zweifelhafte Triplettcharakter jener Banden bewiesen wurde.

Bei einem Übergange $^3\Sigma_{\text{P. B.}} \longleftrightarrow {}^3\Pi_{a)}$ erscheinen nach Fig. 1 die Triplettkomponenten der Zweiglinien, die dem Terme $^3\Pi_0$ zukommen, streng einfach, während die Zweiglinien zum $^3\Pi_1$ gehörend eine etwa wie $1/K^2$ sich verengende, diese zum $^3\Pi_2$ gehörend eine etwa sechsmal breitere Feinstruktur zeigen sollen. Bei einem Übergange $^3\Sigma_{\text{P. B.}} \longleftrightarrow {}^3\Pi_{b)}$ besitzen die Zweiglinientriplette, die den Term $^3\Pi_1$ enthalten die kleinste, etwa wie $1/K^2$ sich verengende Breite; in den Kombinationen, die $^3\Pi_0$ oder $^3\Pi_0$-Terme enthalten, besteht das Zeeman-Bild aus drei ineinander übergreifende, je etwa $4\,\Delta\nu_{\text{norm}}$ breite Komplexe, deren Schwerpunkte in den gegenseitigen Abstand von $2\,\Delta\nu_{\text{norm}}$ gestellt sind. In diesem Falle kann es vorkommen, daß — wenigstens scheinbar — der Triplettcharakter

[1]) H. Batsch, Ann. d. Phys. (5) **18**, 81, 1933. — [2]) F. Croze, Ann. de phys. **1**, 35, 1914. — [3]) R. F. Schmid, Phys. Rev. (2) **39**, 539, 1932.

gänzlich verloren geht. Nimmt man nämlich an (wie es berechtigt zu sein scheint), daß der Intensitätsschwerpunkt des 4 $\Delta\nu_{norm}$-breiten Komplexes in der Mitte derselben liegt, so kann an der Stelle des eigentlichen Tripletts ein etwa 2 $\Delta\nu_{norm}$ weites zusammengesetztes Dublett vorgetäuscht werden (siehe die Envelope in der Fig. 2), wie es, bei einigen Köpfen der ersten positiven N_2-Banden, beobachtet von Croze[1]), der Fall zu sein scheint und später von Fortrat[2]) tatsächlich in diesem falschen Sinn gedeutet wurde.

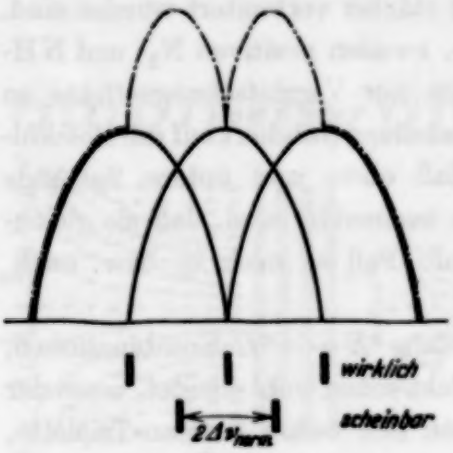


Fig. 2.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, ist es möglich, durch die Betrachtung des Zeeman-Effektes zu entscheiden, ob dem $^3\Pi$-Term eines $^3\Sigma_{\text{P. B.}} \longleftrightarrow {}^3\Pi$-Überganges Fall a) oder Fall b) zukommt. Denn bei höheren Rotationsquantenzahlen ergeben alle Linien eines Überganges $^3\Sigma_{\text{P. B.}} \longleftrightarrow {}^3\Pi_{a)}$ mehr oder minder scharfe Triplette, während im Übergange $^3\Sigma_{\text{P. B.}} \longleftrightarrow {}^3\Pi_{b)}$ etwa nur ein Drittel aller Linien (die eben den $^3\Pi_1$-Term enthalten) sich in scharfe Triplette spalten, in der Mehrzahl aber breitere Aufspaltungsbilder liefern, deren Feinstruktur meistens mehr der des Dubletts als der des Tripletts ähneln wird.

III. Zeeman-Effekt der Bandenlinien der dritten positiven Kohlenoxydbanden. Wie in der vorläufigen Mitteilung[3]) schon berichtet wurde, erleiden nicht nur die Köpfe, sondern auch die Linien dieser Banden beobachtbare Aufspaltungen. Da aber zur Zeit der vorläufigen Mitteilung die Rotationsanalyse noch nicht durchgeführt war und zudem die Linien auch ohne Feld äußerst dicht gelagert sind, mußte man sich bloß mit der Darstellung des Zeeman-Effektes der Köpfe begnügen. Vor einiger Zeit wurde dann die Rotationsanalyse von Dieke und Mauchly[4]) gegeben. Von den theoretisch möglichen 27 Zweigen eines $^3\Sigma \rightarrow {}^3\Pi$-Überganges konnten 15 gefunden und, auf Grund der relativen Intensitäten der 9 Haupt- und 6 Nebenzweige, auf das vermutliche Vorhandensein des Falles b) für den Term $^3\Pi$ geschlossen werden.

Die beobachteten Zeeman-Effekte der Linien bestätigen diese Vermutung. Fig. 3 stellt in etwa sechzehnfacher Vergrößerung den Teil der

[1]) l. c., S. 128, zweiter Absatz. — [2]) l. c., S. 413 fünfter Absatz. — [3]) R. F. Schmid, l. c. — [4]) G. H. Dieke u. J. W. Mauchly, Phys. Rev. (2) **43**, 12, 1933.

2977 Å dritten positiven CO-Bande — aufgenommen in der zweiten Ordnung eines 21 Fuß-Gitters — dar, wo glücklicherweise mindestens einige Linien der Zweige R_1, R_2 und R_3 ohne viel störende Überlagerungen zu sehen sind. Wie die Aufnahme zeigt, spalten nur die R_2-Linien — die also am $^3\Pi_1$-Term endigen — in wirkliche Triplette (mit der zweifach-normalen Spannweite) auf. Die R_1- und R_2-Linien (die an den Termen $^3\Pi_0$ und $^3\Pi_2$ endigen) sind ohne klare Struktur stark verbreitert im Felde. Die Betrachtung der übrigen Zweige liefert dasselbe Ergebnis, nur sind die Linien in größerem Maße überdeckt. Doch scheint es berechtigt, die Feststellung zu machen, daß einerseits der $^3\Pi$-Endterm der dritten positiven CO-Banden — wenigstens von Rotationsquantenzahlen $K = 22 \sim 23$ an — dem Hundschen Fall b) entspricht und andererseits, daß der $^3\Sigma$-Anfangsterm in Magnetfeldern schon von 15000 Gauß kompletten Paschen-Back-Effekt erleidet.

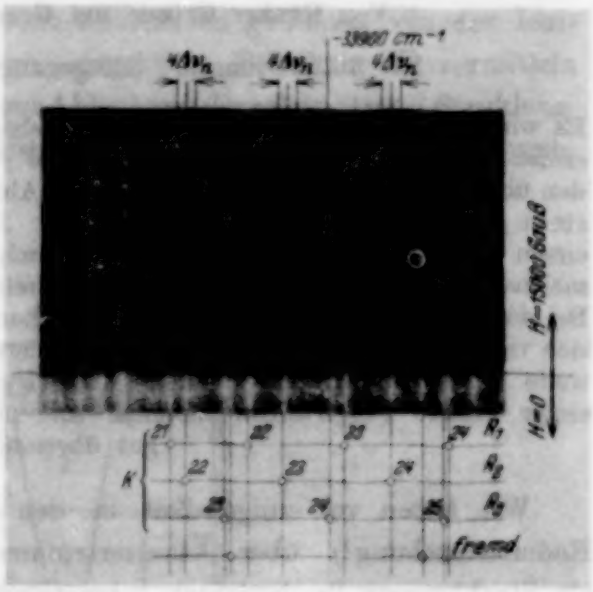


Fig. 3.

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde im *Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago*, unter der Leitung des Herrn Professor Robert S. Mulliken durchgeführt. Die Auswertung der Platten usw. erfolgte im *Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest*, das einen Teil seiner Ausrüstung dem *Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds* und der *Szechenyi-Gesellschaft* verdankt und unter der Leitung des Herrn Professor B. Pogany steht.

Anmerkung bei der Korrektur. Im jüngsterschienenen Bericht über den Zeeman-Effekt in zweiatomigen Spektren von F. H. Crawfond (Rev. Mod. Phys. **6**, 90, 1934) werden auch die Effekte an Triplettbanden [bezüglich der CO III. pos.-Banden auf Grund der vorläufigen Mitteilung (l. c.)] gestreift.

H-Strahlen aus Aluminium mit Ra B + C als Strahlungsquelle.

Von **Gustav Ortner** und **Georg Stetter** in Wien.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1934.)

Es wird in Kürze eine Methodik beschrieben, die es gestattet, die Protonenemission in Gegenwart von starker β- und γ-Strahlung zu untersuchen: außer den üblichen Mitteln der Absorption und Ablenkung wurde dies erreicht durch einen Proportionalverstärker mit kleiner Zeitkonstante in Verbindung mit einem Schleifenoszillographen; ferner durch geeignete Ausbildung der Ionisationskammer und Durchspülung mit hochreinem Stickstoff (kleine Aufladezeit). Bei den bisherigen Zertrümmerungsversuchen an Aluminium mit Ra C zeigten sich vier breite Gruppen von H-Strahlen, deren Enden der maximalen α-Reichweite (7 cm) zugeordnet wurden. Die berechneten Energietönungen sowie einige andere Folgerungen stimmen mit den Ergebnissen anderer Autoren gut überein.

Wir haben vor einiger Zeit in den Mitteilungen des Instituts für Radiumforschung[1]) über Atomzertrümmerungsversuche mit Ra B + C als Strahlungsquelle berichtet. Im folgenden soll das Wesentliche der Methode wiedergegeben und die dort gefundenen Resultate näher diskutiert werden.

Methodik: Bei dem Zusammenbau von Strahlungsquelle und Substanz handelt es sich, wie man aus Fig. 1 erkennt, um eine sogenannte Ringanordnung, wie sie wegen der guten geometrischen Ausbeute vielfach gebraucht wird. Aus dem Stöpsel A, der das zylindrische Versuchsgefäß oben abschließt, ist ein Kegelstumpf herausgedreht, an dessen Oberfläche m die zu untersuchende Substanz befestigt ist. In der Achse des Kegelstumpfes sitzt die Strahlungsquelle auf einem Stahlscheibchen von 3,5 mm Durchmesser. Die Sekundärstrahlen (H-Strahlen) können nach unten durch den Verschlußglimmer aus dem Versuchsgefäß aus- und in die Ionisationskammer eintreten. Die Emissionsrichtung des Protons gegen die α-Partikel liegt zwischen 65 und 100°, wobei freilich die Ausbeute bei den kleinsten und größten Winkeln sehr schlecht ist, so daß man praktisch mit einem Winkelbereich von etwa 70 bis 95° zu rechnen hat. Der größte Neigungswinkel zur Achse, unter dem Protonen die Verschluß- und Absorptionsfolien durchsetzen, beträgt etwa 14°; die Mehrzahl hat jedoch eine Neigung kleiner als 10°. Der Bleikegel S ab-

[1]) G. Ortner u. G. Stetter, Mitteilungen des Instituts für Radiumforschung Nr. 329; Wiener Ber. **142** [2a], 493, 1933.

sorbiert einen Teil der primären β- und γ-Strahlen. Er wird von drei dünnen Speichen, die am Stopsel befestigt sind, getragen, und zwar so, daß die von der Strahlungsquelle kommenden α-Partikel überall ungehindert (mit Ausnahme der Speichen) die Substanz treffen können. Hingegen wird ein Teil der von der Substanz emittierten Protonen von der Ionisationskammer ferngehalten. Zwei eingelötete Polschuhe E vermitteln die Zuführung eines Magnetfeldes zur Ablenkung der sekundären β-Strahlung. Die Grundplatte des ganzen Gefäßes ist auf einer Öffnung von 3 cm Durch-

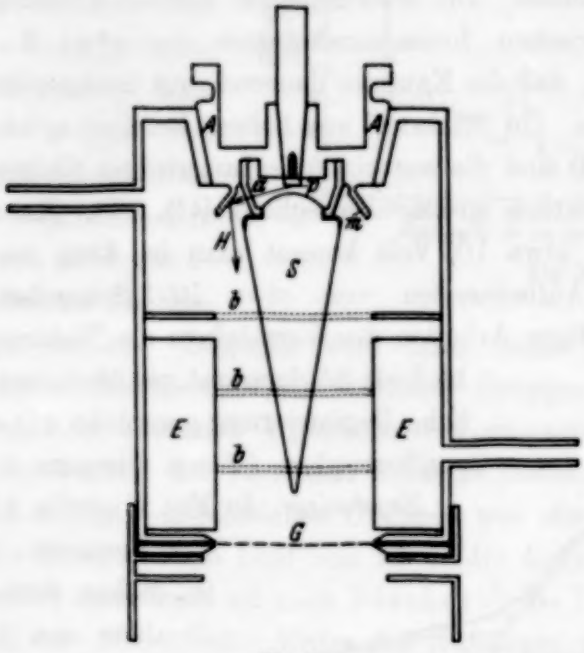


Fig. 1.
p Strahlungquelle (Ra C-Präparat), *m* Substanz (Aluminium), *S* Bleikegel, *b* Blenden, *E* Polschuhe, *G* Verschlußglimmer.

messer mit Glimmer von etwa 6,5 cm Luftäquivalent verschlossen, der durch ein Kreuz aus schmalen Metallstreifen gestützt ist. Das Gefäß ist während der Versuche evakuiert.

Die Maßnahmen, die getroffen wurden, um die Zahl der in die Ionisationskammer tretenden β- und γ-Strahlen möglichst zu vermindern, sind l. c. ausführlich beschrieben. Es erwies sich jedoch trotz allem als unmöglich, die Protonen mit einem Röhrenelektrometer großer Zeitkonstante, wie es in Wien für Versuche mit Polonium als Strahlungsquelle verwendet wird[1]), zu registrieren. Die Kopplungselemente des Verstärkers mußten vielmehr so gewählt werden, daß der ganze Registrierungsvorgang in

[1]) G. Ortner u. G. Stetter, ZS. f. Phys. **54**, 449, 1929.

einer Zeit von etwa 10^{-4} Sekunden vor sich gehen konnte; während dieser Zeit konnten sich die Wirkungen der einzelnen β-Strahlen nicht genügend addieren, um die Protonenregistrierung wesentlich stören zu können. Die Anfangsstärken der verwendeten Strahlungsquellen betrugen 50 bis 100 mg-Äquivalent — gelegentlich auch darüber — die durch elektrische Aktivierung erzielt wurden. Es ist klar, daß die wesentliche Eigenschaft des Röhrenelektrometers, nämlich Ionenmengen zu messen, verlorengeht, wenn die Aufladezeit am Gitter der ersten Röhre nicht wesentlich kleiner ist als 10^{-4} Sekunden. Die erforderlichen kleinen Aufladezeiten haben wir in einer zylindrischen Ionisationskammer von etwa 8 cm Durchmesser dadurch erreicht, daß die Kammer dauernd mit hochgereinigtem Stickstoff durchspült wurde. In Stickstoff von hohem Reinheitsgrad (frei von Sauerstoff) sind die negativen Ladungsträger Elektronen von außerordentlich großer Beweglichkeit[1]). Bei Kammerspannungen von etwa 100 Volt kommt man in dem vorliegenden Falle zu Aufladezeiten von etwa 10^{-6} Sekunden, wodurch ein richtiges Arbeiten des Verstärkers als Elektrometer und nicht bloß als Zählapparat gewährleistet ist. Die eigentliche Registrierung geschieht mit einem Schleifenoszillographen (Firma Siemens & Halske[2]).

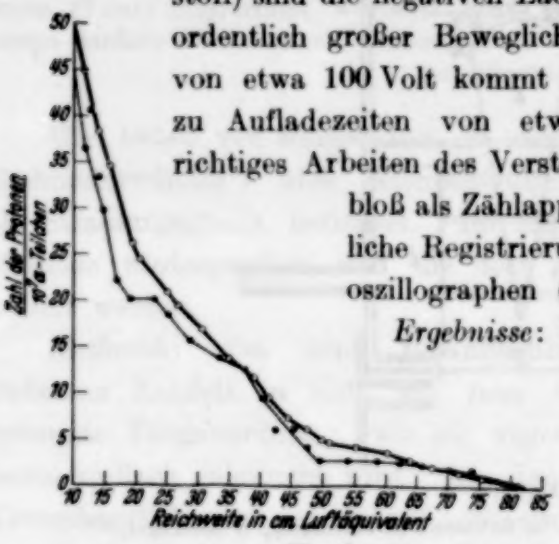


Fig. 2.

Ergebnisse: In Fig. 2 ist die Absorptionskurve der Protonen aus Aluminium in dicker Schicht und für α-Strahlen von 7 cm Reichweite wiedergegeben. In der schwach ausgezogenen Kurve stellen die einzelnen Punkte die unmittelbar gewonnenen Protonenzahlen dar, in der stark ausgezogenen sind auch jene Protonen enthalten, die infolge einer zu kleinen oder zu großen Reichweite nicht genügend stark ionisieren, um sich aus dem durch die β- und γ-Strahlung hervorgerufenen Störspiegel herauszuheben. Das hierzu verwendete Rechenverfahren ist l. c. ausführlich beschrieben.

Fig. 3 wäre als Differenzenkurve zu bezeichnen; sie ist aber direkt aus den Ausschlagsstatistiken gewonnen, und zwar dadurch, daß nur Ausschläge von einer bestimmten Mindestgröße an berücksichtigt wurden.

---

[1]) G. Ortner u. G. Stetter, Wien. Anz. **70**, 241, 1933. — [2]) Die verschiedenen technischen Details bezüglich Ionisationskammer und Verstärker sind ausführlich diskutiert in den Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 326—329 (Wien. Ber. **142**, [2a] 471—508, 1933).

Bei richtiger Wahl dieser Mindestgröße ist dann die Ordinate in Fig. 3 die Zahl der H-Strahlen-*Enden* pro cm Absorptionsänderung. Man hat bei dieser Art der Auswertung gleichzeitig den Vorteil, daß man weit über dem Störspiegel, also sicher frei von β-Effekten arbeitet. In Anbetracht der guten Winkelbedingungen sollte man nun hierbei scharfe Maxima erwarten, sofern es sich um sogenannte Resonanzgruppen handelt. Im Gegensatz dazu zeigt die Figur Gruppen von recht beträchtlicher Breite. Daraus kann man wohl schließen, daß diese Gruppen auch von α-Teilchen eines breiten Energiebereichs erzeugt werden. Dagegen wird man nicht fehlgehen, wenn man die maximalen Reichweiten der einzelnen Gruppen der maximalen α-Reichweite von 7 cm zuordnet Unter dieser Voraussetzung können wir den energetischen Verlauf der einzelnen Prozesse nachrechnen.

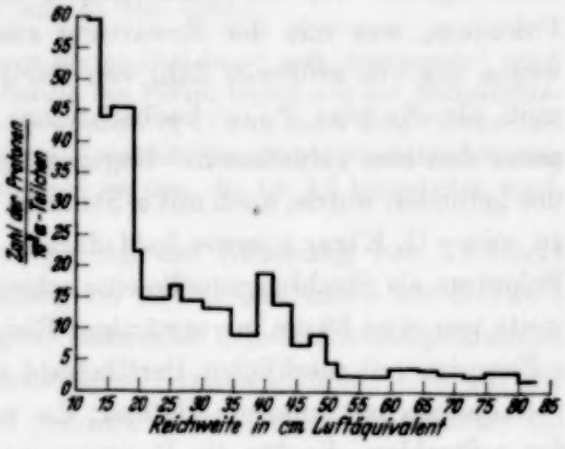


Fig. 3.

Für die vier in Fig. 3 ersichtlichen Gruppen von etwa 24, 38, 57 und 89 cm maximaler Reichweite in Luft von 15° C (die Angaben in der Figur beziehen sich auf 0°) berechnen wir nach Blackett[1]) die Protonenenergien: 4,2, 5,4, 6,8 und $8{,}7 \cdot 10^6$ e-Volt. Unter der Annahme, daß bei den Prozessen, die zu den vier Gruppen führen, die α-Partikel im Aluminiumkern steckenbleibt, ergeben sich aus der dann gültigen Beziehung

$$\Delta E = E_p - E_a + \frac{m_p}{m+3}\left(E_p + 4E_a - 4\cos\vartheta\sqrt{E_p \cdot E_a}\right)^{2})$$

für die Energietönung ΔE in der Reihenfolge wachsender Reichweite der Protonen: $-2{,}5$, $-1{,}3$, 0, $2{,}0 \cdot 10^6$ e-Volt, in befriedigender Übereinstimmung mit anderen Forschern[3]).

Es ist vielleicht nicht uninteressant, für den Beginn der einzelnen Protonengruppen, der aus der Fig. 3 gleichfalls ersichtlich ist, die zugehörigen α-Strahl-Energien zu berechnen. Bei der kürzesten Gruppe kann die Rechnung nicht durchgeführt werden, da der Anfang aus den

---

[1]) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 132, 1932. — [2]) Siehe etwa Handb. d. Phys. Bd. XXII/1, S. 183. — [3]) O. Haxel, ZS. f. Phys. **88**, 346, 1934.

Messungen nicht erschlossen werden kann; für die nächste Gruppe findet man 6,3, für die dritte 6,8 und für die längste $5{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt. Die α-Energien, die zur Anregung der zweiten und dritten Gruppe mindestens notwendig sind, ergeben sich also beide größer als die Energie der α-Strahlen aus Polonium, was mit der Erwartung stimmt, insofern es sich hier schon wegen der viel größeren Zahl von Partikeln um andere Gruppen handeln muß als die von Pose beobachteten; letztere verbergen sich offenbar unter den hier gefundenen. Dagegen scheint die längste Gruppe, die von uns gefunden wurde, auch mit α-Strahlen von Polonium aufgefunden worden zu sein. G. Kirsch sowie bald darauf Diebner und Pose[1]) fanden mit Polonium als Strahlungsquelle eine schwache Gruppe „*D*" mit einer Reichweite von etwa 68 cm in vorwärtiger Richtung, die aber nur bei den größten α-Energien mit merklicher Partikelzahl auftrat. Dies stimmt anscheinend vollkommen mit unserem Befund; die von uns berechnete Mindestenergie der α-Strahlen, die für die Emission unserer längsten Gruppe notwendig ist, ergibt sich gerade als von der Größe der Energie der Poloniumstrahlung. Auch die Reichweite stimmt befriedigend mit den Angaben Diebners und Poses. Die Umrechnung der Mindestreichweite auf den Winkel 0^0 ergibt etwa 65 cm. Ebenso stimmt die Ausbeute an Protonen bei dieser längsten Gruppe annähernd mit den genannten Autoren.

Der eine von uns dankt der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft für die Überlassung des Schleifenoszillographen.

Wien, Institut für Radiumforschung und II. phys. Institut der Univ.

[1]) K. Diebner u. H. Pose, ZS. f. Phys. **75**, 753, 1932.

Über den Austausch im Thomas-Fermi-Atom.

Von **H. Jensen** in Hamburg.

(Eingegangen am 23. Mai 1934.)

Die von Dirac[1]) hergeleitete „Thomas-Fermi-Gleichung mit Austausch" wird bei Berücksichtigung der Austauschenergie des Fermi-Gases aus der Minimumsforderung für die Energie des Atoms gewonnen (§ 1) und nach dem Ritzschen Verfahren approximativ gelöst (§ 2). Am Virialsatz[2]) muß bei Berücksichtigung des Austausches eine Korrektur angebracht werden, die im § 3 hergeleitet wird.

Einleitung und Zusammenfassung. An der Gleichung von Thomas und Fermi für die Ladungsverteilung im Atom muß man, wie Dirac[1]) gezeigt hat, eine Korrektur anbringen, wenn man dem Austauschphänomen Rechnung tragen will. Die Betrachtungen Diracs gründen sich auf die Voraussetzung, daß bei schweren Atomen sich die Teilchendichte im Phasenraum erst merklich in solchen Gebieten ändert, die groß gegen h^3 sind.

Mit dieser Voraussetzung stimmt die Annahme überein, die W. Lenz[3]) einer anschaulichen Herleitung der Thomas-Fermischen Gleichung zugrunde gelegt hat, nämlich, daß man im elektronenreichen Atom einzelne Teilgebiete abgrenzen kann, derart, daß einerseits in jedem Teilgebiet noch viele Elektronen enthalten sind, andererseits aber das Potential sich in dem Teilgebiet nicht wesentlich ändert, sodaß man die Elektronenwolke dieses Teilgebietes als kräftefreies Elektronengas (ebene Wellen) behandeln kann[4]). Unter diesen Bedingungen hängt die Dichte der kinetischen (Nullpunkts-)Energie der Elektronenwolke nur von der Teilchendichte ab; die gesamte (kinetische + potentielle) Energie des Atoms kann man daher durch ein Integral über eine Funktion der Dichte darstellen. Aus der Minimumsforderung für die Energie folgt bei der Variation der Dichte sofort die Gleichung von Thomas und Fermi.

Diese Begründung des Thomasschen Atommodells läßt sich nun entsprechend einer Anregung von W. Lenz so erweitern, daß auch der Austausch mitberücksichtigt wird, so daß sich eine neue anschauliche Herleitung der von Dirac angegebenen Gleichung ergibt. Hierbei macht man sich zugleich frei von der Diracschen Einschränkung auf den Fall nur eines einzigen Kerns (Kugelsymmetrie des Problems). Wie Bloch[5]) gezeigt hat, hängt nämlich in

---

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 376, 1930. — [2]) Vgl. die erste Fußnote im § 3. — [3]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932, § 2; vgl. auch J. Frenkel, ebenda **55**, 243, 1928. — [4]) Vgl. auch W. Heisenberg, Phys. ZS. **32**, 737, 1931. — [5]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **57**, 545, 1929.

einem kräftefreien Elektronengas auchdie Dichte der Austauschenergie allein von der Teilchendichte ab. Man kann deshalb die Austauschenergie direkt mit einbeziehen in das vorher erwähnte Integral, das die Gesamtenergie des Atoms darstellen soll. Bei der Variation der Dichte ergibt sich so (§ 1) eine Beziehung zwischen Dichte und Potential, die ein Integral der von Dirac hergeleiteten Gleichung ist; nur unterscheidet sich das Austauschglied um einen Zahlfaktor vom Diracschen, da bei Dirac infolge eines Versehens[1]) die Austauschenergie um einen Faktor 2 zu groß angegeben ist[2]).

Da sich also auch die durch ein Austauschglied modifizierte Fermigleichung aus der Minimumsforderung für die Energie ergibt, läßt sich nach der Ritzschen Methode eine approximative Lösung gewinnen (§ 2), in der Weise, wie sie früher zur Lösung der Fermi-Gleichung angewandt worden ist[3]). Es zeigt sich, daß das Austauschglied eine zu $Z^{-2/3}$ proportionale Korrektur an der Fermischen Ladungsverteilung bedingt, also für die leichteren Atome am wichtigsten ist; jedoch ist die Änderung bei allen Atomen, für die die Beschreibung durch ein Fermi-Gas noch sinnvoll ist, nur geringfügig.

Man darf jedoch aus der Tatsache, daß das Austauschglied die Ladungsverteilung im Fermi-Atom nur wenig modifiziert, nicht ohne weiteres schließen, daß es auch in anderen Fällen unbedeutend sei, beispielsweise bei der Berechnung der Gitterkonstanten von Ionenkristallen nach der statistischen Methode[4]). Hier hängen die Abstoßungskräfte wesentlich ab von der Dichteverteilung im Überlappungsgebiet der Ionen; in diesem Gebiet aber wird die Austauschenergie vergleichbar mit der für die Abstoßungskräfte maßgeblichen kinetischen Energie des Fermi-Gases. In einer zurzeit noch nicht abgeschlossenen Rechnung soll untersucht werden, um wieviel die früher berechneten Gitterkonstanten[4]) durch das Austauschglied abgeändert werden[5]).

Im § 3 ist schließlich die Modifikation hergeleitet, die bei Berücksichtigung des Austausches am Virialsatz der Thomas-Fermischen Theorie anzubringen ist.

---

[1]) Vgl. unten den Text bei Gleichung (5a). — [2]) Wie ich durch mündliche Mitteilung erfuhr, hat auch Herr Prof. O. Klein bereits darauf hingewiesen, daß in der Diracschen Rechnung durch ein Versehen das Austauschglied um den Faktor 2 zu groß herauskommt. — [3]) H. Jensen, ZS. f. Phys. **77**, 722, 1932; im folgenden als I zitiert. — [4]) I, § 5. — [5]) Der Austausch liefert eine zusätzliche Anziehung, d. h. kleinere Gitterkonstanten, da die Austauschenergie das entgegengesetzte Vorzeichen hat wie die für die Abstoßung maßgebliche kinetische Energie.

§ 1. Herleitung der Thomas-Fermi-Gleichung mit Austausch. Unter der in der Einleitung diskutierten Voraussetzung, daß man genügend kleine Gebiete des Atoms[1]) durch ebene Wellen beschreiben kann, setzt sich die Energiedichte im Fermiatom aus drei Termen zusammen:

1. der Dichte der potentiellen Energie[2])

$$\varepsilon_{\text{pot.}} = -(\psi + \tfrac{1}{2}\varphi)\cdot n \cdot e, \tag{1a}$$

worin ψ das von den Kernen, φ das von der Elektronenwolke erzeugte Potential bedeutet; n ist die Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit.

2. Die kinetische Energie pro Volumeneinheit ist[2]):

$$\varepsilon_K = \varkappa_K\, n^{5/3} \quad \text{mit} \quad \varkappa_K = e^2 \cdot a_H \cdot \pi^2 \cdot \frac{6}{5}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}. \tag{1b}$$

3. Wichtig ist, daß auch die Austauschenergie pro Volumeneinheit allein von der Dichte abhängt[3]):

$$-\varepsilon_A = \varkappa_A \cdot n^{4/3} \quad \text{mit} \quad \varkappa_A = e^2 \cdot \frac{3}{2}\left(\frac{2}{8\pi}\right)^{1/3}. \tag{1c}$$

Die Gesamtenergie der Fermi-Atoms ergibt sich aus (1a) bis (1c) nach Integration über den ganzen Raum. Durch Variation der Dichte folgt nun[4]) bei Berücksichtigung der Nebenbedingung

$$\int n\,\mathrm{d}\tau = N = \text{Zahl der Elektronen}, \tag{2}$$

nach der Methode von Lagrange:

$$\delta\,(E + \mu \cdot Ne) = \int \mathrm{d}\tau \{-(V-\mu)\,e + \tfrac{5}{3}\varkappa_K\, n^{2/3} - \tfrac{4}{3}\varkappa_A\, n^{1/3}\}\,\delta n = 0. \tag{3}$$

Hierin haben wir für das gesamte Potential zur Abkürzung geschrieben: $\psi + \varphi = V$. Der Lagrangesche Multiplikator μ muß so gewählt werden, daß die Normierungsbedingung (2) erfüllt ist. Durch Nullsetzen der geschweiften Klammer erhalten wir die „Thomas-Fermi-Gleichung mit Austausch":

$$n^{2/3} - \frac{4}{5}\frac{\varkappa_A}{\varkappa_K}\, n^{1/3} = \frac{3e}{5\varkappa_K}(V-\mu). \tag{4}$$

Diese Gleichung wollen wir mit dem Diracschen Ausdruck vergleichen. Dirac erhält für den größten Impuls P, den ein Elektron in der Entfernung r vom Kern haben kann, die Gleichung[5])

$$\Delta\left(\frac{P^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi\hbar}P\right) = \frac{4e^2}{3\pi\hbar^3}P^3, \quad \text{mit} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}. \tag{5}$$

---

[1]) Bzw. Moleküls oder Kristallgitters. — [2]) Vgl. z. B. W. Lenz, l. c., Gleichung (1) und (2); V. Fock, Phys. ZS. d. Sowjetunion, **1**, 747, 1932. — [3]) F. Bloch, l. c.; vgl. auch H. Bethe, Handb. d. Phys., 2. Aufl., **XXIV**/1, 483. — [4]) Vgl. z. B. H. Jensen, ZS. f. Phys. **82**, 794, 1933. — [5]) P. A. M. Dirac, l. c., Gleichung (20), im Nenner des letzten Terms muß dort $\hbar^3$ stehen, nicht $\hbar^2$.

Hierin wollen wir P durch n ausdrücken[1]):

$$n = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot P^3; \quad P^3 = \frac{3}{8\pi} (2\pi\hbar)^3 \cdot n.$$

Setzen wir dies in (5) ein und formen die rechte Seite nach der Poissonschen Gleichung $\Delta V = 4\pi n e$ um, so folgt mit den in (1b) und (1c) angegebenen Abkürzungen:

$$\Delta \left(n^{2/3} - 2 \frac{4}{5} \frac{\varkappa_A}{\varkappa_K} n^{1/3} \right) = \frac{3e}{5\varkappa_K} \Delta V$$

und daraus durch Integration:

$$n^{2/3} - 2 \frac{4}{5} \frac{\varkappa_A}{\varkappa_K} n^{1/3} = \frac{3e}{5\varkappa_K} (V - \mu). \tag{5a}$$

Diese Gleichung stimmt mit (4) überein mit Ausnahme des Faktors 2 vor dem Austauschglied. Der Grund für diese Abweichung liegt wohl darin, daß bei Dirac nicht berücksichtigt ist, daß nur solche Elektronenpaare einen Beitrag zur Austauschenergie liefern, die parallel gerichteten Spin haben[2]).

§ 2. Diskussion und approximative Lösung der Gleichung (4). Aus der Gleichung (4) folgt, daß bei Berücksichtigung des Austausches auch das neutrale Fermi-Atom einen endlichen Radius hat. Löst man nämlich (4) nach n auf, so folgt

$$n^{1/3} = + \sqrt{\frac{3e}{5\varkappa_K} (V - \mu) + \left(\frac{2}{5} \frac{\varkappa_A}{\varkappa_K} \right)^2} + \frac{2}{5} \frac{\varkappa_A}{\varkappa_K}. \tag{4a}$$

Das Vorzeichen der Wurzel muß positiv gewählt werden, damit nahe am Kern, wo V groß ist gegen alle Konstanten in (4a), die Dichte n positiv ist. Nach (4a) kann nun die Dichte nirgend Null werden. Um die Normierungsbedingung (2) zu erfüllen, müssen wir deshalb verlangen, daß die Ladungsverteilung bei einem endlichen Radius r_0, der durch (2) und (4a) bestimmt ist, aufhört. Im Unterschied zu den Fermischen Ionen[3]) ist jedoch die Dichte am Atomrande nicht Null, sondern bestimmt sich aus (4a). Diese Eigenschaft des Fermi-Atoms steht im Zusammenhang[4]) mit dem Verhalten eines Elektronengases, das allein durch seine kinetische und seine Austauschenergie gekennzeichnet ist[5]). Wenn dessen Dichte sehr gering ist, wird bei weiterer Ausdehnung die Verminderung der (negativen) Aus-

[1]) P. A. M. Dirac, l. c., S. 384 oben. — [2]) Vgl. P. A. M. Dirac, l. c., S. 382 unten. — [3]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **78**, 238, 1932. — [4]) Den Hinweis hierauf verdanke ich Herrn Prof. W. Lenz. — [5]) Vgl. F. Bloch, l. c., und H. Bethe, l. c. Die gewöhnliche elektrostatische Energie denken wir uns durch irgendeine positive Raumladung wegkompensiert.

tauschenergie größer werden als die Abnahme der kinetischen Energie; die Expansion bedeutet dann einen Gewinn an innerer Energie des Gases; die freiwillige Ausdehnung ins Vakuum würde also bei einer bestimmten Dichte, $n = (\varkappa_K/2\varkappa_A)^3$, aufhören.

Diese Ausführungen sind natürlich mit der bekannten Einschränkung zu verstehen, daß die dem Fermischen Atommodell zugrunde liegenden Voraussetzungen nicht mehr zulässig sind in Gebieten sehr geringer Dichte[1]).

Im folgenden machen wir uns von dieser Komplikation dadurch frei, daß wir nicht an Gleichung (4) anknüpfen, sondern direkt an das Variationsproblem (3), das wir näherungsweise nach dem Ritzschen Verfahren lösen wollen. Dies Verfahren wurde für den Fall des Fermi-Atoms ohne Austausch in einer früheren Arbeit[2]) ausführlich besprochen, auf die wir uns weiterhin beziehen wollen.

Wie machen wie dort den Ansatz[3]):

$$r = a_H \cdot Z^{-1/3} \cdot \frac{x^2}{\lambda}; \quad n = \frac{Z}{A} \cdot \frac{e^{-x}}{x^3} \cdot (1 + c_1 x + c_2 x^2 + \cdots)^3, \tag{6}$$

wobei wir uns auf das neutrale Fermi-Atom beschränken. Die Parameter λ, $c_1, c_2, \ldots$ sind durch die Minimumsforderung für die Energie zu bestimmen; durch geeignete Wahl von A wird die Normierung (2) erfüllt. Die Energie läßt sich, wie in I gezeigt war, durch diese Parameter folgendermaßen ausdrücken:

$$E = Z^{7/3} \cdot \frac{e^2}{a_H} \cdot (-\lambda F_P + \lambda^2 F_K - \lambda Z^{-2/3} F_A). \tag{7}$$

Darin sind die Größen F_P, F_K, F_A nur Funktionen von $c_1, c_2, \ldots$; sie sind von Z und von λ unabhängig; das erste Glied ist die elektrostatische, das zweite die kinetische Energie; das letzte Glied, die Austauschenergie, fehlte in I; man sieht, daß sie eine mit $Z^{-2/3}$ proportionale Korrektur bedingt, also für die leichteren Atome am wichtigsten ist. Aus den Gleichungen

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = \cdots = 0 \tag{7a}$$

können wir die Parameter λ und c_i berechnen.

In I hatte sich nun herausgestellt, daß bereits ein Ansatz mit nur zwei verfügbaren Konstanten, λ und c_1, eine recht gute Annäherung an die Fermi-Verteilung liefert. Um eine Beurteilung der Größenordnung der Austauschkorrektion zu gewinnen, können wir jetzt in (7) in erster

[1]) Vgl. z. B. W. Lenz, l. c., S. 715. — [2]) H. Jensen, l. c. (I), § 1. — [3]) I, Gleichung (4) und (9). Die Bezeichnung einiger Konstanten ist der Übersicht halber hier abgeändert worden.

Näherung den in I gefundenen Wert von c_1 einsetzen und untersuchen, um welchen Betrag der Wert von λ durch das Austauschglied F_A geändert wird. Die Gleichungen (7) und (7a) ergeben:

$$\lambda = \frac{F_P + Z^{-2/3} F_A}{2 F_K} = \lambda_0 \left(1 + Z^{-2/3} \frac{F_A}{F_P}\right), \tag{8}$$

λ_0 ist der Wert von λ ohne Berücksichtigung des Austausches. Mit $c_1 = 0{,}265$ wird $F_P = 0{,}140$, $F_A = 0{,}021$; der Faktor von $Z^{-2/3}$ in der letzten Gleichung in (8) hat daher den Wert 0,15.

Bei schweren Atomen beträgt also die Austauschkorrektion von λ weniger als 1%, selbst für Neon ist sie erst etwa 3%; sie macht sich erst in einer Entfernung von etwa 3 Wasserstoffradien vom Kern bemerkbar.

§ 3. Bemerkung zum Virialsatz. Erwähnenswert ist vielleicht die Modifikation, die bei Berücksichtigung des Austausches, am Virialsatz der Thomas-Fermischen Theorie[1]) vorzunehmen ist. Diese läßt sich leicht nach einer Methode von V. Fock[1]) übersehen, die auf der Minimumseigenschaft der Energie basiert. Wir wollen zunächst den Fall betrachten, daß nur ein Kern vorhanden ist. Den elektrostatischen Anteil der Energie bezeichnen wir mit U, die kinetische Energie mit T, die Austauschenergie mit A,

$$U = -\int \mathrm{d}\tau\,(\psi + \tfrac{1}{2}\varphi)\,n e, \quad T = \varkappa_K \int \mathrm{d}\tau \cdot n^{5/3}, \quad A = -\varkappa_A \int \mathrm{d}\tau\, n^{4/3}, \tag{9}$$

$$E = U + T + A. \tag{9a}$$

Die Dichteverteilung, die E zum Minimum macht, wollen wir durch den Index 0 charakterisieren, $n = n_0(r)$. Kontsruieren wir nun unter Wahrung der Normierung (2) durch

$$n = \gamma^3 \cdot n_0(\gamma r)$$

eine Schar benachbarter Dichten, die mit $\gamma \to 1$ in die Extremale übergehen, so wird die Energie eine Funktion von γ:

$$E = E(\gamma); \quad \lim_{\gamma \to 1} \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\gamma} = 0.$$

---

[1]) V. Fock, l. c.; H. Jensen, Über den Virialsatz der Thomas-Fermischen Theorie, ZS. f. Phys. **81**, 611, 1933. In der letztgenannten Note könnte eine Formulierung Anlaß zu Mißverständnissen geben, auf die hier kurz hingewiesen sei. Die Überschrift des § 1: „Der Virialsatz in der unzulässigen Fockschen Fassung" sollte, wie der Titel der Note ausdrückt, andeuten, daß *in der Thomas-Fermischen Theorie* die Fassung von Fock sinnlos wird und durch eine etwas abgeänderte Relation zu ersetzen ist. [Gleichung (2) bzw. (9) jener Note.] Die Gültigkeit der Fockschen Beziehung für das Schrödingersche Atom (bzw. Molekül) ist hierdurch natürlich nicht in Frage gestellt.

Die letzte Gleichung folgt aus der Minimumseigenschaft der Energie. Nun ist, wie man leicht nachrechnet[1]),

$$U(\gamma) = \gamma \cdot U_0; \quad T(\gamma) = \gamma^2 \cdot T_0; \quad A(\gamma) = \gamma \cdot A_0,$$

so daß sich die Differentiation leicht ausführen läßt. Wir erhalten

$$\lim_{\gamma \to 1} \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\gamma} = \lim_{\gamma \to 1} (U_0 + 2\gamma T_0 + A_0) = U_0 + A_0 + 2T_0 = 0,$$

während ohne Austausch der Virialsatz die Form: $U_0 = -2T_0$ hat. Zur elektrostatischen Energie muß also im Virialsatz die Austauschenergie hinzuaddiert werden. Dies Ergebnis ist nicht überraschend, da in einem Gas aus ebenen Wellen bei der Symmetrisierung der Eigenfunktionen nur die elektrostatische Energie durch Austauschglieder modifiziert wird, während die kinetische Energie ungeändert bleibt.

Eine ganz analoge Abänderung muß am allgemeinen Virialsatz der Thomas-Fermischen Theorie, der den Fall beliebig vieler Kerne umfaßt[2]), vorgenommen werden.

Hamburg, Institut für theoretische Physik, Mai 1934.

---

[1]) V. Fock, l. c.; H. Jensen, l. c., z. B. gilt:

$$-A(\gamma) = z_A \cdot \int \mathrm{d}\tau\, \gamma^4 n_0^{4/3}(\gamma r) = \gamma \cdot z_A \cdot \int (\gamma^3 \mathrm{d}\tau) \cdot n_0^{4/3}(\gamma r) = -\gamma \cdot A_0.$$

[2]) Vgl. die in der ersten Fußnote des § 3 genannten Arbeiten.

Bestimmung von atomaren Streuwerten für Röntgenstrahlen im Gebiet der *L*-Absorptionskanten.

Von **J. Brentano** und **A. Baxter** in Manchester.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1934.)

Es werden Messungen der Streuung von Röntgenstrahlen für Wellenlängen im Gebiet der *L*-Absorptionskanten der streuenden Atome besprochen. Die Methodik der quantitativen Pulvermischung wird angewandt, deren Eigenschaften wir in früheren Arbeiten diskutiert haben. Besonderes Augenmerk wird auf die Herstellung von undeformierten Teilchen von hinreichend gleichmäßiger Größe gerichtet, um Fehler von Extinktion und von verlaufender Unterteilung zu vermeiden. Die Anwendung eines Filters zwischen streuender Pulverschicht und photographischem Film zur Herabsetzung der Fluorszenzstreustrahlung wird beschrieben. Ein Vergleichsverfahren wird angewandt, bei dem Bestimmungen zu beiden Seiten der Kanten aufeinander bezogen werden. Für Wolfram wird der dispersionsmäßige Verlauf von F zwischen 0,49 und 2,29 Å verfolgt und eine *L*-Stufe von etwa 4,5 Einheiten gefunden. Der beobachtete Verlauf ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem auf wellenmechanischer Grundlage erwarteten. — Auf frühere in Zeitschrift für Physik mitgeteilte Bestimmungen von einem von uns und von Glocker und Schäfer, die qualitativ zu ähnlichen Ergebnissen führen, wird Bezug genommen. Eine explizite Winkelabhängigkeit der *F*-Werte in der Nähe der Kanten, die von Glocker und Schäfer beobachtet wurde, wird für Thallium untersucht, sie konnte indessen von uns nicht bestätigt werden.

1. Die klassische Einführung eines *F*-Wertes für Röntgenstrahlen, der das Streuvermögen der in einem Gitterverband befindlichen Atome pro Atom im Maße der Streuung eines einzelnen freien Elektrons ausdrückt, berücksichtigt im wesentlichen das interferenzmäßige Zusammenwirken der Streustrahlung, das durch die Ausdehnung der streuenden Elektronenladung und durch die Wärmebewegung der Atome im Gitterverband bedingt ist; er ist daher eine Funktion von $\sin\Theta/\lambda$, wobei Θ der halbe Ablenkungswinkel und λ die Wellenlänge sind. Die Frage nach der Berechtigung eines solchen Ansatzes ist klassisch dahin gerichtet, ob der Thomsonsche Ausdruck für die Streuung des freien Elektrons auf kernnahe gebundene Elektronen anwendbar ist.

Im Sinne der Wellenmechanik stellt sich der Streuvorgang als ein Dispersionsproblem dar, das eine Frequenzabhängigkeit der Streuung in bezug auf die Absorptionskanten des *K*-, der *L*- usw. Niveaus ergibt, so daß von einem *F*-Wert schlechthin, ohne Bezug auf die Frequenz, nicht gesprochen werden kann. Ansätze zur dispersionsmäßigen Behandlung der

Streuung sind durch Kallmann und Mark[1]), Kronig[2]), Prins[3]) und Coster und Knol[4]) schon vor bzw. unabhängig von der wellenmechanischen Behandlung, und durch Waller[5]), Hönl[6]) und Williams[7]) auf wellenmechanischer Grundlage gemacht worden. Insbesondere hat Hönl für die K-Schale die Berechnung der Ersatzoszillatorenstärken vorgenommen. Der von Hönl durchgeführte wellenmechanische Ansatz geht davon aus, daß nach Bethe die Beiträge der einzelnen Dispersionselektronen als wasserstoffähnlich und als unabhängig behandelt werden können, und läßt für hohe Frequenzen den klassischen F-Wert gelten. Er führt für Frequenzen im Gebiet der Absorptionskanten zu einer Abhängigkeit der Beiträge der Streuung der einzelnen Schalen von ν/ν_0, wobei ν die gestreute Frequenz und ν_0 die Frequenz der betreffenden Absorptionskante der Schale darstellen. Der dispersionsmäßige Beitrag jeder einzelnen Schale setzt sich weiter aus einer Reihe von Gliedern zusammen, die in verschiedener Weise vom Abbeugungswinkel 2Θ abhängen. Nach Hönl ergibt sich, daß ein für den Beitrag der K-Schale im wesentlichen maßgebendes Dipolglied für die zwei ausgezeichneten Polarisationsrichtungen winkelunabhängig bzw. proportional zu $\cos^2 2\Theta$ ist. Für die Anwendung auf Intensitätsmessungen mit unpolarisierter Strahlung ergibt sich somit ein dispersionsmäßiger Beitrag der Streuung, dessen Dipolglieder dem klassischen $1 + \cos^2 2\Theta$ entsprechen, deren Winkelabhängigkeit also nicht explizite in Erscheinung tritt. Die Quadrupolstrahlung hat eine Winkelabhängigkeit, die wesentlich durch Potenzen von $\cos 2\Theta$ bestimmt ist und für $2\Theta = 90^0$ mindestens wie $\cos 2\Theta$ verschwindet. Die charakteristische dispersionsmäßige Frequenzabhängigkeit von F bedingt eine Senkung in der Nähe der Absorptionskante mit einem Minimum für die Kante selbst und einem beiderseitigen Anstieg. Soweit die einzelne Kante für sich betrachtet werden kann, ergeben sich zwei asymptotische F-Werte für von der Kante abliegende hohe und niedrige Frequenzen, die sich um eine Stufe gleich der effektiven Oszillatorenstärke von der mit der Kante verbundenen Schale unterscheiden. Auf der kurzwelligen Seite steigt der F-Wert im allgemeinen zunächst über den asymptotischen Wert für hohe Frequenzen an, um in größerer Entfernung abzufallen. Diese Erhöhung ist von der Verteilung

---

[1]) H. Kallmann u. H. Mark, Ann. d. Phys. **82**, 585, 1927. — [2]) R. de L. Kronig, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 554, 1926; **22**, 547, 1928. — [3]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479, 1928. — [4]) D. Coster u. K. S. Knol, ebenda **75**, 340, 1932. — [5]) I. Waller, Phil. Mag. **4**, 1228, 1927; ZS. f. Phys. **51**, 213, 1928. — [6]) H. Hönl, (I) ZS. f. Phys. **84**, 1, 1933; (II) Ann. d. Phys. (5) **18**, 625, 1933. — [7]) E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 358, 1934.

der Ersatzoszillatoren in der Nachbarschaft der Kante abhängig. Zur qualitativen Veranschaulichung der Verhältnisse im K-Gebiet sei auf die graphischen Darstellungen bei Kallmann und Mark, Hönl und insbesondere Williams hingewiesen.

2. Zur experimentellen Prüfung dieser Verhältnisse im Gebiet der K-Kante liegen die Beobachtungen von Mark und Szilard[1]) an Rubidiumbromid und die Bestimmungen von F-Werten für verschiedene Frequenzen durch Armstrong[2]), Wykoff[3]), Coster und Knol[4]), Bradley und Hope[5]), Glocker und Schäfer[6]) und Rusterholz[7]) vor. Die Messungen von Armstrong, Wykoff und Coster und Knol zeigen qualitativ das anomale Verhalten von F in der Nähe einer Absorptionskante. Bradley und Hope beobachten deutlich die Senkung in der Nähe der Kante, finden jedoch einen Anstieg zu gleicher Höhe zu beiden Seiten. Glocker und Schäfer beobachten insbesondere in der Nähe der Kante eine ausgesprochene explizite Winkelabhängigkeit der Streuung, die von dem wellentheoretisch erwarteten Verlauf stark abweicht. Rusterholz, dessen Beobachtungen sich nur auf die langwellige Seite der Kante beziehen, bestimmt eine Reihe von F-Werten, die diese Winkelabhängigkeit nicht zeigen und die mit dem theoretisch erwarteten Verlauf befriedigend übereinstimmen. Hönl [l. c. (I)] führt an, daß Glocker und Schäfer ihre Werte, die mit dem wellentheoretisch erwarteten Verlauf nicht in Einklang stehen, zurückziehen, und nimmt Bezug auf neue Werte von Glocker und Schäfer für das K-Gebiet, die jetzt mit der Theorie übereinstimmen[8]).

3. Im Gebiet der L-Kanten liegen keine systematischen Messungen des dispersionsmäßigen Verlaufes vor. Die bisherigen Messungen wurden mit Kupfer-K-Strahlung an schwereren Atomen gemacht, deren Wellenlänge wesentlich größer war als die Wellenlänge der betreffenden Absorptionskanten. Diese Werte wurden mit nach Thomas-Fermi berechneten F-Werten verglichen.

Genauere Bestimmungen im Gebiete der L-Kanten haben theoretisch das Interesse, daß hier feinere Züge der wellenmechanischen Ansätze deutlicher in Erscheinung treten; experimentell, daß wegen der größeren Ladung von etwa fünf Dispersionselektronen der L-Schale gegenüber 1,2 oder 1,3

---

[1]) H. Mark u. L. Szilard, ZS. f. Phys. **33**, 688, 1925. — [2]) F. A. H. Armstrong, Phys. Rev. **34**, 931, 1929. — [3]) R. W. G. Wykoff, Phys. Rev. **35**, 215, 583, 1930; **36**, 1116, 1930. — [4]) D. Coster u. K. S. Knol, l. c. — [5]) A. J. Bradley u. R. A. H. Hope, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 272, 1932. — [6]) R. Glocker u. K. Schäfer, ZS. f. Phys. **73**, 289, 1932. — [7]) A. Rusterholz, Helv. Physica Acta **4**, 68, 1931; ZS. f. Phys. **82**, 538, 1933. [8]) Veröffentlicht in einer Arbeit von K. Schäfer, ZS. f. Phys. **86**, 738, 1933.

der K-Schale sowohl der Unterschied der Endwerte zu beiden Seiten der Kante, wie der dispersionsmäßige Verlauf genauer beobachtbar werden. So beträgt die nach der Hönlschen Theorie in der Nähe der kurzwelligen Seite der K-Kante erwartete Erhöhung des F-Wertes nur etwa 0,2 Einheiten und liegt somit unter der Fehlergrenze der Messung, welche für die besten Bestimmungen mit etwa 0,5 Einheiten angegeben werden kann.

Die abweichenden Ergebnisse verschiedener Bestimmungen und insbesondere der mit großer Sorgfalt gemachten Bestimmungen im K-Gebiet deuten auf eine Reihe von prinzipiellen Schwierigkeiten der Messung, auf die im folgenden im Hinblick auf die zu besprechenden Bestimmungen auf dem L-Gebiet hingewiesen werden soll.

4. Die Ableitung eines F-Wertes aus Messungen von Reflexionen, die an einem ausgedehnten Einzelkristall oder an einem Aggregat von Kristallen gemacht sind, ist durch einen Ausdruck bestimmt, in den der Absorptionskoeffizient μ eingeht. Sie hängt außerdem von der dynamischen Extinktion in den einzelnen einheitlichen Kristalliten ab[1]), wobei wir unter Kristallit einen einheitlichen Kristall mit regelmäßigen Gitterabständen, der dem „perfect crystal" von Darwin entspricht, verstehen. Diese dynamische Extinktion macht sich bemerkbar, wenn die Kristallite im Falle von schweren Atomen größer als etwa $4 \cdot 10^{-6}$ cm und im Falle von leichten Atomen größer als etwa $2 \cdot 10^{-5}$ cm sind. Die Extinktionskorrektion ist dann von der unbekannten Größenverteilung der Kristallite abhängig und schwer in Rechnung zu setzen. Ein Weg, die Extinktionskorrektion vernachlässigbar zu machen, ist, die Einzelteilchen kleiner als die angegebene Grenze zu wählen, es ist dann, wie sich durch Einsetzen von Absorptionskoeffizienten zeigen läßt, für die üblichen Wellenlängen und Atomarten a fortiori auch die Absorption im Einzelteilchen vernachlässigbar. Einer von uns hat diese Verhältnisse in ihrer Anwendung auf Pulveraufnahmen diskutiert[2]) und hat eine Methodik der quantitativen Pulvermischung entwickelt. In ihrer Anwendung auf zwei innig durchmischte Substanzen ermöglicht sie es mit Teilchen, die der Bedingung vernachlässigbarer Extinktion und somit vernachlässigbarer Absorption genügen, von der Kenntnis des Absorptionskoeffizienten unabhängige Relativbestimmungen von F-Werten vorzunehmen.

Bei feinen Pulvern ist dann weiterhin eine „verlaufende" Unterteilung zu vermeiden[3]), die zur Überlagerung von scharfen und von stark ver-

[1]) W. L. Bragg, C. G. Darwin u. R. W. James, Phil. Mag. **1**, 897, 1926; P. Ewald, Handb. d. Physik XXIII/2, 2. Aufl., 1933. — [2]) J. Brentano, Phil. Mag. **4**, 620, 1927; **6**, 178, 1928. — [3]) J. Brentano, ZS. f. Phys. **70**, 74, 1931.

breiterten Reflexionslinien führt. Als wir diese Verhältnisse zunächst an duktilen Metallen Gold und Silber beobachteten, lag es nahe, sie nicht so sehr auf die Anwesenheit von extrem kleinen Einzelteilchen als vielmehr auf einen Zustand hoher Deformation und einer Verkleinerung der regelmäßigen Kristallite zurückzuführen. Es wurde deswegen versucht, diesen Zustand durch Anlassen zu beseitigen: dabei ergab sich indessen, daß die niedrigste Temperatur, die die Spannungen beseitigte, auch ein Umkristallisieren und das Auftreten von einzelnen größeren Kristallen bewirkte. Anlassen konnte deswegen nicht als ein einwandfreies Verfahren angesehen werden, um etwaige von mechanischer Bearbeitung herrührende Verzerrungen zu beheben. Als geeignete Verfahren zur Herstellung kleiner Teilchen erwiesen sich die chemische Fällung in kolloidaler oder subkolloidaler Form mit hinreichenden Schutzkolloiden und die Reduktion von Metallen im Wasserstoffstrom. Dieses letztere Verfahren kann z. B. bei Wolfram angewandt werden und ergibt je nach der Reduktionstemperatur Teilchen verschiedener Größe. Die erhaltenen Teilchen sind nicht einheitlich, wie aus der Photometrierung der Intensitätsverteilung der Reflexionen hervorgeht[1]), doch konnten wir uns überzeugen, daß bei Veränderungen der Reduktionstemperatur innerhalb eines gewissen Bereichs, in dem die Linien verbreitert und die Teilchen klein waren, die gemessenen Reflexionsintensitäten konstant blieben, was wir als Kriterium dafür ansehen können, daß die Teilchen der Bedingung verschwindender Extinktion und die Reflexionen der Bedingung guter Meßbarkeit genügten. Quarzpulver im Volumenverhältnis 10 : 1 war beigemengt, um die Bildung größerer Pulveraggregate zu vermeiden.

Zur Technik der Messung ist noch zu erwähnen, daß die Trennung der kurzwelligen Komponenten der K-Strahlung von den K_α-Linien in der üblichen Weise durch selektive Filterung erfolgte, daß aber in Fällen, wo die gestreute Strahlung kurzwelliger ist als eine Absorptionskante der streuenden Substanz, charakteristische Strahlung in dieser angeregt wird, die den Hintergrund stark schwärzt. Wir haben deswegen zwischen Pulver und photographischen Film eine absorbierende Schicht geschaltet, die so gewählt war, daß sie die im Pulver ausgelöste langwelligere Strahlung in höherem Maße schwächte. Diese Filterung war sehr wesentlich, um gute Aufnahmen mit kurzwelligen Strahlungen wie Zinn und Silber zu erhalten, sie konnte indessen nicht streng selektiv sein, sondern wirkte durch die stärkere Absorption langwelligerer Strahlung und ließ die kurzwelligen

[1]) Vgl. die in Phil. Mag. (7) **17**, 394, 1934 reproduzierte Registrierung.

Bestandteile der K-Strahlung in stärkerem Maße hervortreten. Es wurde deswegen die verhältnismäßige Stärke der einzelnen Komponenten nach der Filterung jedesmal durch Reflexion an einem Steinsalzkristall bestimmt und bei der Überlagerung von Linien in Rechnung gezogen.

5. Tabelle 1 enthält die Bestimmungen an Wolfram, das in Pulverform mit Aluminium und mit Quarz, wie oben angegeben, gemischt war. Die Messungen wurden nach dem Verfahren der Pulvermischung und mit einer ebenen Pulverschicht gemacht, eine Methodik, die an anderer Stelle beschrieben ist[1]).

Tabelle 1.

Bestimmungen an (211) Wolfram (1) und (311) Aluminium (2).

Strahlung	λ	ϑ_1	ϑ_2	α	a/b	P_{b_1}/P_{b_2}	F_1	$F_{\text{rel}\,0^\circ}$
Sn K_α	0,490	10°59′	11°37′	8°30′	0,52	2,28	8,33	8,95
Ag K_α	0,560	12 35	13 17	10 6	0,60	2,32	8,39	9,02
Rh K_α	0,614	13 48	14 35	9 0	0,72	2,26	8,29	8,88
Mo K_α	0,709	16 9	17 8	16 54	1,00	2,07	8,01	8,60
Zr K_α	0,786	17 33	18 47	18 45	1,00	1,95	7,76	8,34

Bestimmungen an (110) Wolfram (1) und (111) Aluminium (2).

Strahlung	λ	ϑ_1	ϑ_2	α	a/b	P_{b_1}/P_{b_2}	F_1	$F_{\text{rel}\,0^\circ}$
Zn K_β	1,287	16°44′	16° 0′	17°00′	1,00	1,612	9,02	9,25
Zn K_α	1,434	18 44	17 53	19 0	1,00	1,810	9,52	9,75
Cu K_α	1,538	20 10	19 14	19 54	1,00	1,875	9,76	10,00
Fe K_α	1,934	25 42	24 30	25 18	1,00	1,910	9,86	10,10
Cr K_α	2,287	30 50	29 23	32 10	1,00	1,885	9,84	10,06

Die Tabelle gibt die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, sowie die für die Berechnung der relativen F-Werte aus dem Intensitätsverhältnis der aufeinander bezogenen Reflexionen P_{b_1}/P_{b_2} maßgebenden Größen. Dabei gilt die Beziehung

$$\frac{P_{b_1}}{P_{b_2}} = \text{const.}\ \frac{Q_1 M_1 p_1 \sin\Theta_2}{Q_2 M_2 p_2 \sin\Theta_1} \cdot \left[\frac{1 + \sin\alpha_2/\sin\beta_2}{1 + \sin\alpha_1/\sin\beta_1}\right],$$

welche die verschiedenen Beobachtungswerte verbindet, die Q sind durch den von der gewählten Versuchsanordnung unabhängigen Ausdruck

$$Q = \frac{e^4}{m^2 c^4} F^2 N^2 \frac{\lambda^3}{\sin 2\Theta} \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{2} \cdot e^{-B\frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2}}$$

[1]) J. Brentano, Phil. Mag. **4**, 620, 1927; **6**, 178, 1928; ZS. f. Phys. **70**, 74, 1931.

mit F verbunden. Für die Bedeutung der Zeichen und ihre Diskussion sei auf die früheren Arbeiten verwiesen, in denen die Methode beschrieben ist. Der Ausdruck in der eckigen Klammer wird gleich Eins, wenn die fokussierende Bedingung erfüllt ist. In den vorliegenden Messungen war dies nicht der Fall, die Schicht wurde vielmehr auf einen Einfallswinkel α eingestellt und um einen kleinen Bereich von etwa 20′ geschwenkt.

Die F_1-Werte sind Relativwerte von Wolfram in bezug auf die jeweils zum Vergleich herangezogenen Aluminium-F-Werte, multipliziert mit einer Konstante der Anordnung. Für Aluminium ist nun die F-Kurve, d. h. die Beziehung zwischen F und $\sin \Theta/\lambda$ gut bekannt, sowohl aus Messungen an Pulvern[1]) wie aus Messungen an Einzelkristallen und aus einer Berechnung nach dem Hartreeschen Verfahren der abgeglichenen Felder[2]). Aus diesen ergibt sich das Verhältnis der verwendeten Bezugs-F-Werte für die Beobachtungstemperatur zu

$$F_{(111)} : F_{(311)} = 8{,}46 : 5{,}77,$$

ein Verhältnis, das mit unseren eigenen Messungen in Übereinstimmung steht. Durch diese Beziehung zwischen den Aluminiumwerten können die Wolfram-F_1-Werte auf ein gemeinsames relatives Maß gebracht werden. Zum Zwecke der weiteren Diskussion sind diese Relativwerte von Wolfram durch Multiplikation mit den von Claassen[3]) eingeführten Temperaturfaktoren auf den absoluten Nullpunkt korrigiert worden. Die so erhaltenen Werte sind als $F_{\text{rel } 0^\circ}$ eingetragen. Diesem Verfahren liegt die Annahme zugrunde, daß die F-Werte von Aluminium nicht von der Wellenlänge abhängen. Die unserem Wellenlängenbereich von 0,49 bis 2,3 Å nächste Kante des Aluminiums ist die K-Kante bei 7,9 Å; sie kann mit Annäherung als hinreichend entfernt betrachtet werden. Immerhin entspricht dem Dispersionsverlauf von Aluminium auf der kurzwelligen Seite der K-Kante eine Zunahme von F um etwa 0,12 Einheiten für die längsten von uns benutzten Wellenlängen, diese kann für genauere Vergleiche berücksichtigt werden.

Um den Dispersionsverlauf darzustellen, könnten wir auf Grund bekannter F-Werte von Aluminium und des Massenverhältnisses M_1/M_2 von F_1 oder von $F_{\text{rel } 0^\circ}$ numerische F-Werte für Wolfram ableiten und mit berechneten Werten vergleichen. Dies ist aber für genauere Bestimmungen nicht zulässig, so lange eine Berechnung nach dem Hartreeschen Verfahren

---

[1]) J. A. Bearden, Phys. Rev. **29**, 20, 1927. — [2]) R. W. James, G. W. Brindley u. R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 401, 1929. — [3]) A. Claassen, Phil. Mag. **9**, 57, 1930.

nicht durchgeführt ist und wir für die rechnerische Bestimmung von F auf das Thomas-Fermische Modell oder auf die Paulingschen Abschätzungen angewiesen sind. Auch ist zu beachten, daß die Relativitätskorrektionen, die bei der Berechnung nicht berücksichtigt sind, bei schweren Atomen möglicherweise eine merkliche Verschiebung bedingen, so daß eine Unsicherheit von 2 bis 3 Einheiten in den berechneten Werten entsteht. Diese ist von derselben Größenordnung wie der Dispersionseffekt. Wir ziehen es deshalb vor, den Dispersionseffekt durch den Vergleich der zu beiden Seiten der Kante gemessenen F-Werte darzustellen. Soweit wir uns nur auf Messungen derselben Reflexion beziehen, sind wir dadurch unabhängig von der genauen Kenntnis von F und des Temperaturfaktors.

Experimentell ergibt dieses Vergleichsverfahren auch eine Reihe Vereinfachungen, wenn die aufeinander bezogenen Messungen mit demselben Pulverpräparat gemacht sind, wie es bei unseren Versuchen der Fall war. Fehler im Massenverhältnis, die im Falle des Wolframs, z. B. durch die Bildung von geringen Oxyd- oder Oxydulmengen entstehen können, entfallen. Fehler durch einen Restbetrag verlaufender Unterteilung heben sich zu großem Teil auf und können im Prinzip eliminiert werden, wenn wir jede Reflexion über einen Bereich photometrieren, der dem jeweiligen $\lambda/\cos\Theta$ proportional ist. Ähnliches gilt von einem Restbetrag von Extinktion. Ein solcher ist nach Darwin[1]) durch

$$\frac{\text{tangh } mq}{mq}$$

ausgedrückt, worin q das auf die Amplitude bezogene Reflexionsvermögen einer Netzebene des Kristallites und m die Zahl der in Phase streuenden Ebenen sind. Für eine gegebene Reflexion ist q dem F proportional, so daß sich bei Vergleichsmessungen eine restliche Extinktion nur als Differenzeffekt im Maße der Änderung von F geltend macht.

In Fig. 1 sind die $F_{\text{rel } 0^0}$-Werte in Abhängigkeit von der Wellenlänge eingetragen. Die Änderung der auf die gleiche Reflexion bezüglichen F-Werte mit der Wellenlänge bringt die dispersionsmäßige Änderung von F zum Ausdruck. Die L-Absorptionskanten von Wolfram liegen bei 1,024, 1,073 und 1,214 Å: von kleinen Wellen ausgehend, zeigt sich also ein Abfall von F bei Näherung an die Absorptionskanten und ein Anstieg auf der langwelligen Seite.

6. Jeder zu einer Reflexion gehörigen Gruppe von F-Werten ist ein F-Wert zugeordnet, der die Streuung von Strahlung ausdrückt, deren Wellen-

[1]) C. G. Darwin, Phil. Mag. **43**, 800, 1922.

länge klein ist gegenüber den Wellenlängen der Kanten, den wir als normalen F-Wert bezeichnen wollen. Die dispersionsmäßige Abweichung ΔF wird durch die Differenz zwischen diesem normalen und den experimentellen Werten dargestellt.

Wenn wir ein Feld von experimentellen F-Werten zueinander in Beziehung setzen, ist indessen zu beachten, daß die Messungen für eine bestimmte Reflexion, also mit gleichem $\sin\Theta/\lambda$, mit Veränderung der Wellenlänge auch verschiedene Θ umfassen. Sofern die Dispersionsglieder winkelabhängig sind, sind die F nicht ohne weiteres vergleichbar. Eine Extrapolation auf den Winkel $\Theta = 0^0$, die von einigen Beobachtern angewandt wurde, scheint dann nicht eindeutig, wenn die Winkelabhängigkeit nicht bekannt ist, wie es z. B. in der Diskussion der Messungen von Glocker und Schäfer geschieht, wo eine unbekannte explizite Winkelabhängigkeit angenommen wird.

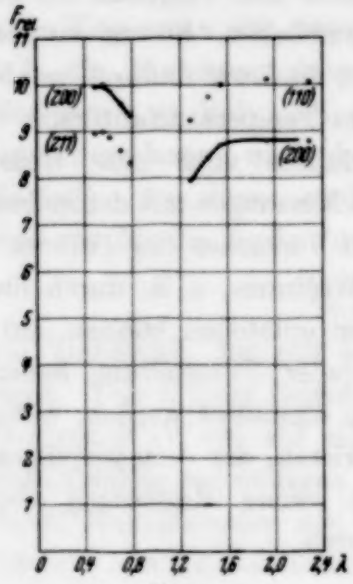


Fig. 1.

Um dem Charakter der Winkelabhängigkeit der Dispersionsterme zu entsprechen, auf den wir eingangs verwiesen, wäre es eher wünschenswert, Messungen bei $2\Theta = 90^0$ zu machen, wo der Dispersionseffekt als durch den winkelunabhängigen Dipolterm dargestellt angesehen werden kann. In der Nachbarschaft ist der Quadrupolterm jedenfalls klein, denn bei der 2 s-Schale verschwindet er nach $\cos^3 2\Theta$; bei dieser ist aber der Quadrupoleffekt eher groß und größer als bei den 2 p-Schalen, die eine viel geringere Unregelmäßigkeit der Elektronenverteilung aufweisen. Die Änderung der Größe ΔF für andere Winkel kann dann als Ausdruck des Quadrupolterms angesehen werden. Dies erfordert aber den Vergleich von F-Werten für denselben Winkel, die verschiedenen Reflexionen entsprechen, bzw. von F-Werten für dieselbe Reflexion, aber verschiedenes Θ. Solche Vergleiche sind nicht leicht durchführbar, solange die normale Beziehung zwischen F und $\sin\Theta/\lambda$ nicht entweder durch Rechnung oder durch experimentell schwierige Messungen in großem Abstand von den Kanten, also für sehr kurzwellige Strahlung bekannt ist.

Eine Überschlagsrechnung über die Größe des Quadrupolbeitrages zur Dispersion, mit Benutzung des von Hönl für die K-Schale aufgestellten Ausdruckes und Einsatz der entsprechenden Ladungen von Kern und Schale,

ergibt für die L-Schale von Wolfram unter ähnlichen Verhältnissen wie bei Hönl einen Quadrupolbeitrag von etwa 0,13 Einheiten für den Winkelbereich, wo der Quadrupoleffekt groß ist, was nicht über die Fehlergrenze der Messungen hinausgeht.

Eine Vereinfachung tritt ein, wenn wir den dispersionsmäßigen Verlauf wesentlich durch die Dipolglieder bestimmt ansehen können. Für die Streuung unpolarisierter Strahlung, ein Fall, der bei unseren Messungen vorlag, ergibt sich dann eine winkelmäßige Abhängigkeit der Streuung, die dem Polarisationsfaktor in der klassischen Streuformel entspricht und im F-Wert nicht explizite hervortritt. In diesem Falle ist ΔF nur Funktion der Wellenlänge, unabhängig von dem Winkel Θ und der Reflexion, und die Gruppen von F-Werten, die den einzelnen Reflexionen entsprechen, sollten auf Kurven liegen, die über den ganzen Bereich der Wellenlängen konstanten Abstand voneinander haben.

Wir haben für die (200)-Reflexion eine Reihe von Werten eingetragen, die diesen Annahmen entsprechend auf der kurzwelligen Seite der Kanten aus den (211)-Werten, auf der langwelligen Seite aus den (110)-Werten abgeleitet sind. Die zwei festen Abstände zwischen $F_{(211)}$ und $F_{(200)}$ und zwischen $F_{(110)}$ und $F_{(200)}$ setzen wir in den Einheiten, in denen die F ausgedrückt sind, zu 0,99 und 1,29, entsprechend den Mittelwerten von Bestimmungen der betreffenden F-Werte mit derselben Wellenlänge. Zur besseren Veranschaulichung faßt die ausgezogene Kurve diese (200)-Werte zusammen; dabei ist dem wesentlich schlechteren Charakter der Messungen mit Silber und mit Chromstrahlung Rechnung getragen. Für Silber ist die Abschätzung der β-Komponente wegen der Nachbarschaft der K-Silberabsorptionskante in der photographischen Emulsion, für Chromstrahlung die Berücksichtigung der verlaufenden Unterteilung wegen starker Verbreiterung der Linien erschwert. Die Kurve läßt erkennen, wie weit sich die einzelnen Beobachtungen entsprechen.

Die Wahl von (211) auf der kurzwelligen Seite und von (110) auf der langwelligen Seite zur Ableitung der Dispersionskurve wirkt dahin, den Winkelbereich, über den sich unsere Messungen erstrecken, einzuschränken und den Unterschied des Anteils des Quadrupolterms beim Vergleich der beiden Seiten herabzusetzen. Die Vernachlässigung der Quadrupolterme dürfte somit unter den vorliegenden Umständen gerechtfertigt sein. In Übereinstimmung damit steht es, daß Relativbestimmungen von F-Werten für verschiedene Reflexionen mit derselben Wellenlänge nach Berücksichtigung der Dispersionsstufen mit den entsprechenden Thomas-Fermi-Werten in Einklang waren, unabhängig von der gewählten Wellenlänge.

Um zu einer ungefähren Normierung der aus den (110)- bzw. (211)-Werten für die (200)-Reflexion abgeleiteten $F_{\text{rel }0^0}$ zu gelangen, setzen wir den F-Wert für die (200)-Reflexion für Zinn-K_α-Strahlung, die mit 0,49 Å von den L-Kantenfrequenzen verhältnismäßig weit abliegt, gleich 50,6. Dies entspricht dem nach Thomas-Fermi gefundenen Wert, vermindert um die K-Dispersionsstufe, die nach Hönl 1,15 Einheiten beträgt. Tabelle 2 enthält die relativen $F_{\text{rel }0^0}$-Werte für die (200)-Reflexion und die nach obigem normierten Werte $F_{(200)}$. Die jeweiligen Differenzen von $F_{(200)}$ für Zinnstrahlung sind als Dispersionseffekt der L-Schale ΔF_L eingetragen. Zur graphischen Darstellung ist $\log \nu/\nu_{0\,\text{III}}$, der log der jeweiligen gestreuten Frequenz geteilt durch die Frequenz der L_{III}-Kante von Wolfram, eingetragen. Diese Bezugsgröße vermeidet ein einseitiges Strecken und Zusammendrängen der Werte.

Tabelle 2.

Strahlung	$\log \frac{\nu}{\nu_{0\,\text{III}}}$	$F_{\text{rel }0^0}$	F	ΔF_L
Sn K_α	0,394	9,94	50,6	0,0
Ag K_α	0,339	10,01	50,9	0,3
Rh K_α	0,297	9,87	50,2	0,4
Mo K_α	0,234	9,59	48,8	1,8
Zr K_α	0,190	9,33	47,5	3,1
Zn K_β	$\bar{1}$,975	7,96	40,5	10,1
Zn K_α	$\bar{1}$,928	8,46	43,1	7,5
Cu K_α	$\bar{1}$,898	8,71	44,3	6,3
Fe K_α	$\bar{1}$,799	8,81	44,8	5,8
Cr K_α	$\bar{1}$,725	8,79	44,7	5,9

7. Eine Berechnung der Dispersion im L-Gebiet liegt nicht vor, so daß wir nicht in der Lage sind, unseren Messungen eine genauere Auswertung auf wellenmechanischer Grundlage gegenüberzustellen. Hönl[1]) hat indessen für Wolfram die Gesamtoszillatorenstärke der L-Teilschalen berechnet und für L_{I} zu 1,35, für L_{II} plus L_{III} zu 3,55 bestimmt. L_{I} ist eine 2 s-Schale, während L_{II} und L_{III} 2 p-Schalen sind, für welche sich nach Bethe[2]) für kantennahe Frequenzen eine Dichteverteilung der Oszillatoren

[1]) H. Hönl, l. c. (I). — [2]) H. Bethe, Handb. d. Physik XXIV/1, 2. Aufl., 1933.

nach $(\nu/\nu_0)^{-2{,}08}$ bzw. nach $(\nu/\nu_0)^{-3{,}08}$ ergibt. Nun hat Williams (l. c.) die Dispersion auf die Oszillatorenstärke Eins bezogen für eine Verteilung nach einem $(\nu/\nu_0)^{-2}$- und nach einem $(\nu/\nu_0)^{-3}$-Gesetz berechnet. Stützen wir uns auf die Williamsschen Werte, wobei wir für $2\,s$ eine $(\nu/\nu_0)^{-2}$- und für $2\,p$ eine $(\nu/\nu_0)^{-3}$-Verteilung annehmen, und geben wir der Schale L_{I} die Stärke 1,35, der Schale L_{II} die Stärke 1,18 und der Schale L_{III} die Stärke 2,37, so ergibt sich für die Gesamtwirkung unter Berücksichtigung der Kantenfrequenzen der durch die Kurve in Fig. 2 dargestellte Verlauf, wobei die Frequenzen im Maß $\log \nu/\nu_{0\,\mathrm{III}}$ eingetragen sind; Überschreitungen über den Normalwert sind nach oben, Fehlbeträge nach unten aufgetragen. Die beobachteten Werte sind entsprechend ΔF_L in Tabelle 2 eingetragen. Auf der Seite niederer Frequenzen entspricht die Kurve in befriedigender Weise den Beobachtungen, auf der Seite hoher Frequenzen erfolgt der Anstieg der beobachteten Werte erst in größerem Abstand von der Kante.

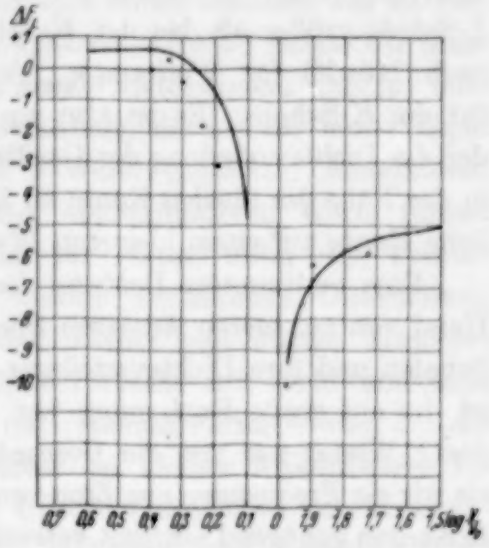


Fig. 2.

Zur Interpretation dieser Verhältnisse ist zu beachten, daß in formaler Weise eine Ausdehnung der Kanten jenseits der L_{I}-Kante auf der Seite hoher Frequenzen eine entsprechende Verschiebung der Kurve mit sich bringen würde.

Wenn wir die Verhältnisse im K-Gebiet zum Vergleich heranziehen, so hat Hönl gefunden, daß die Dichteverteilung der Oszillatoren in der Nähe der Kante nicht durch einen einfachen Exponentialterm wiedergegeben werden kann, sondern durch $4\,(\nu/\nu_0)^{-3} - (\nu/\nu_0)^{-4}$, was in der Nähe der Kante etwa $(\nu/\nu_0)^{-2{,}6}$ ergibt, aber in größerem Abstand $(\nu/\nu_0)^{-3}$. Ein weniger steiler Abfall der Verteilungsdichte in der unmittelbaren Nähe der L-Kanten würde eine Verschiebung der Kurve in dem Sinne der Messungen bewirken, speziell würde ein Verteilungsgesetz nach einem Exponenten $-1{,}6$ oder $-1{,}7$ in der unmittelbaren Nähe der L_{I}-Kante im wesentlichen dahin wirken, die Kurve auf die Seite der hohen Frequenzen nach außen zu verlegen, während eine entsprechende Veränderung im Exponenten für L_{II} und L_{III} bei dem steileren Abfall die Kurve nur wenig beeinflußt. Dies würde bedeuten, daß ähnlich wie im K-Gebiet, so auch

hier ein einfaches Potenzgesetz inadäquat ist, die Verteilung der Ersatzoszillatoren in der Nähe der Kanten darzustellen. Wir verdanken Herrn Dr. Bethe den Hinweis, daß Gründe vorliegen, die eine solche Abweichung im Sinne unserer Beobachtungen möglich erscheinen lassen. Eine Verflachung der Dichteverteilung der Oszillatoren ist durch den Abstand zwischen der idealen Kante des wasserstoffähnlich gedachten Atoms und der bei kleinerer Frequenz liegenden realen Kante bedingt. Dieser Abstand ist bei der L-Schale größer als bei der K-Schale, speziell für die L_{I}-Schale beträgt nach Hönl[1]) für Wolfram $\nu_{\mathrm{real}}/\nu_{\mathrm{ideal}} = 0{,}62$, gegen $\nu_{\mathrm{real}}/\nu_{\mathrm{ideal}} = 0{,}82$ für die K-Schale. Es ist also zu erwarten, daß der Exponent von ν/ν_0, der die Dichteverteilung der Oszillatoren kennzeichnet und der sich für L_{I} in der Nähe der idealen Kante zu 2,08 ergibt, bei Annäherung an die wirkliche Kante auf einen kleineren Wert falle.

Eine bestimmtere Deutung des Verlaufes der Dispersion kann nur an Hand von genaueren Ansätzen über die effektiven Oszillatorenstärken der Schalen und ihre Dichteverteilung mit der Frequenz erfolgen. Hingegen ist die auf große Entfernung von den Schalenfrequenzen bezogene Stufe des F-Wertes nur von der Gesamtstärke der Schale abhängig. Insofern, als wir die Frequenzen von Zinn- und Eisen-K-Strahlung von den Wolfram-L-Kanten genügend entfernt betrachten können, beziehen wir uns auf diese Strahlungen, für welche wir aus Tabelle 2 eine Differenz der F-Werte von 5,8 Einheiten entnehmen. Bei einer genaueren Auswertung ist aber zu berücksichtigen, daß die Aluminiumvergleichs-F-Werte beim Übergang von Zinn- zu Eisenstrahlung eine dispersionsmäßige Zunahme um 1,8% erfahren. Dies reduziert die Differenz ΔF_L für Wolfram auf 5,0 Einheiten. Ferner erfährt der F-Zinnwert von der K-Kante her eine leichte Senkung, die eine gewisse Überhöhung wegen der Nähe der L-Kanten auf der langwelligen Seite teilweise kompensiert. Dementsprechend sind wir geneigt, die Überhöhung nicht so groß anzunehmen wie, durch unsere Kurve angezeigt ist. Aus diesem Grunde haben wir den F_{200}-Wert für Zinn gleich dem Normalwert vermindert um 1,15, den Betrag der K-Stufe eingesetzt und ΔF_L für Zinn gleich Null eingetragen. Rechts von den L-Kanten zeigt die Kurve deutlich, daß auf der Seite kleiner Frequenzen für Eisen der asymptotische Wert der L-Stufe noch nicht vorliegt und die Kantennähe einen zusätzlichen Fehlbetrag von etwa 0,5 Einheiten bewirkt, so daß wir als wahrscheinlichen Wert für die L-Stufe von Wolfram auf Grund unserer Messungen 4,5 Einheiten finden, was etwas weniger ist als der Wert 4,9 nach Hönl, aber diesem nahe liegt.

[1]) H. Hönl, l. c. (I), S. 9 und 13.

8. Zum Vergleich mit früheren Messungen ist zu berücksichtigen, daß diese sich nur auf die langwellige Seite der Kanten beziehen. Die ältesten Bestimmungen von einem von uns hatten das Ziel, die Berechtigung des klassischen Thomsonschen Ansatzes auf die Streuung von gebundenen Elektronen schwerer Atome zu prüfen. Im Bestreben, die bei schweren Atomen besonders fühlbare Extinktion zu vermeiden, haben wir damals mechanisch zerkleinerte Pulver von Gold und Silber benutzt, was zu verlaufender Unterteilung führte. In einer späteren Arbeit[1]) haben wir diese Fehlerquelle diskutiert und gleichzeitig darauf hingewiesen, daß für eine Reihe schwerer Atome mit Kupfer-*K*-Strahlung, die auf der langwelligen Seite der *L*-Kanten liegen, gemessene *F*-Werte gegenüber berechneten Werten zurückstehen. Die angegebenen approximativen Werte führen zu einem Fehlbetrag von 16,3 Einheiten für Platin, unter der Voraussetzung, daß der Wert nicht durch weitere verlaufende Unterteilung beeinträchtigt sei, ansonst der Fehlbetrag kleiner sein würde. Rusterholz (l. c.) bestimmte *F*-Kurven für Silber, Platin und Gold und fand Übereinstimmung von Relativwerten mit Thomas-Fermi-Werten für die ersten zwei, eine Abweichung im Sinne zu kleiner Absolutwerte für letzteres, die indessen neben größeren Unregelmäßigkeiten von Rusterholz nicht als reell angesehen wird. Glocker und Schäfer (l. c.) finden für Gold und Wolfram Fehlbeträge im Sinne unserer Ergebnisse an Platin, die sie als Dispersionseffekte deuten und auf den Winkel Null extrapoliert für Gold zu 10,5 Einheiten und für Wolfram zu 11,0 Einheiten bestimmen; für Wolfram finden sie auch eine explizite Winkelabhängigkeit. Der Fehlbetrag für Wolfram ist beträchtlich größer als der entsprechende Wert, der sich aus unseren gegenwärtigen Messungen ergibt, für die wir keine explizite Winkelabhängigkeit fanden, auch wenn man berücksichtigt, daß Glocker und Schäfer sich auf Kupferstrahlung beziehen und die *K*-Dispersion einschließen, und die Frage wäre von Interesse, ob die Diskrepanz auf den angenäherten Charakter der Thomas-Fermi-Werte zurückgeht, die Glocker und Schäfer für die Herleitung der Dispersionsstufe benutzen, oder auf die Verschiedenheit der experimentellen Bedingungen bezüglich Extinktion und verlaufende Unterteilung. Glocker und Schäfer nehmen nicht bezug auf unsere vor ihrer Arbeit erschienenen Messungen an Platin; die zu qualitativ ähnlichen Ergebnissen führten und mit denen wir auf die Fehlerquelle der verlaufenden Unterteilung hinwiesen, so daß von ihrer Seite ein Vergleich

[1]) J. Brentano, ZS. f. Phys. **70**, 74, 1931.

und eine Diskussion ausstehen, doch ist die Ähnlichkeit ihrer und unserer damaligen Werte jedenfalls sehr erfreulich[1]).

9. In allgemeinerer Weise können wir sagen, daß zwei systematische Fehlerquellen die Bestimmungen beeinflussen; auf der Seite des Vergleiches mit berechneten Werten die Ungenauigkeit der Berechnung; auf experimenteller Seite bei der Methode der quantitativen Pulvermischung Extinktion und verlaufende Unterteilung. In der Regel sind bei der Verwendung einer Vergleichssubstanz mit leichten Atomen Extinktionseffekte wie verlaufende Unterteilung auf der Seite der schweren Atome, und wirken deshalb im Sinne einer Verkleinerung der gemessenen P_b- bzw. F-Werte. Wir haben im vorhergehenden gezeigt, wie wir gesucht haben, diese Effekte zu eliminieren.

Es ergibt sich nun die Möglichkeit, relative F-Werte aus Kristallen abzuleiten, die die beiden zu vergleichenden Atomarten als Bestandteile eines Gitters enthalten, so daß ihre Streuung in einzelnen Reflexionen additiv, in anderen subtraktiv auftritt. Eine Methode, die durch Bradley und Hope zur Untersuchung der K-Dispersion mit Eisen-Aluminiumlegierungen angewandt worden ist.

Bezeichnen wir eine additive Reflexion mit S_1 und eine subtraktive mit S_2, so ist

$$\frac{F_A}{F_B} = \frac{S_1 + S_2}{S_1 - S_2},$$

wobei F_A und F_B sich auf zwei Atomarten beziehen und F_A größer ist. Extinktion schwächt die additiven Reflexionen in höherem Maße, so daß ein verbleibender Extinktionsrest dahin wirkt, die in bezug auf ein leichtes Atom bestimmten F-Werte zu erhöhen. Extinktionseffekte machen sich hier also in entgegengesetztem Sinne geltend wie beim Verfahren der Pulvermischung.

Wir haben hiervon Gebrauch gemacht und einerseits Relativbestimmungen von Thalliumchlorid nach dem additiven und subtraktiven Verfahren gemacht, wobei wir (110), (200), (211), (220), (310), (222) als additive und (111), (210), (221), (300), (311), (320) als subtraktive Reflexionen benutzten, andererseits haben wir von demselben Präparat, dem Aluminium beigemengt war, Bestimmungen nach dem Verfahren der

[1]) Die Fehlerquelle der verlaufenden Unterteilung hatte unsere anfänglichen Messungen stark beeinträchtigt. Im Bericht über Atomfaktoren von W. Ehrenberg u. K. Schäfer, Phys. ZS. **33**, 97, 1932, werden unsere anfänglichen Werte mitgeteilt, doch werden die in ZS. f. Phys. **70**, 74, 1931 diskutierte Fehlerquelle und die verbesserten Bestimmungen nicht angeführt.

quantitativen Pulvermischung gemacht, wobei zunächst S_1- und S_2-Werte für Thalliumchlorid erhalten wurden, und von diesem Thallium F-Werte durch Berücksichtigung des Chlor-F-Wertes, für das die nach dem Hartreeschen Verfahren berechnete normale F-Kurve vorliegt. Die nach den zwei Verfahren abgeleiteten Werte entsprechen sich innerhalb der Fehlergrenzen und zeigen, daß die Teilchen von Extinktion merklich frei sind. Die L-Absorptionskanten von Thallium liegen bei 0,98, 0,84 und 0,81 Å, so daß Mo K_α mit 0,71 Å und Cu K_α mit 1,54 Å auf verschiedenen Seiten liegen. Bestimmungen mit diesen beiden Wellenlängen geben F-Kurven, die in konstantem Abstand voneinander liegen, und zeigen kein Anzeichen einer expliziten Winkelabhängigkeit der Reflexionen. Glocker und Schäfer finden eine dispersionsmäßige explizite Winkelabhängigkeit in entgegengesetztem Sinne zu beiden Seiten der Kanten; es konnte erwartet werden, daß diese im Falle von Thallium besonders deutlich und ungestört in Erscheinung trete, sie konnte jedoch hier nicht beobachtet werden.

Beim näheren Vergleich von numerischen Werten, die nach dem Verfahren der additiven und subtraktiven Reflexionen gewonnen sind, mit berechneten F-Werten ist indessen zu beachten, daß in einem zusammengesetzten Gitter, und das gleiche gilt von Legierungen jeder Atomart, ein besonderer der betreffenden Bindung eigentümlicher Temperaturfaktor zukommt, so daß bei der Bestimmung von relativen Werten diese von den Temperaturfaktoren abhängen, die den einzelnen Atomarten im Gitter bzw. in der Legierung zukommen. So lange diese Faktoren nicht bekannt sind, bedingt dies eine systematische Fehlerquelle. Dies ist um so fühlbarer, als die Methode sehr empfindlich ist gegen geringe Veränderungen in dem einen der S-Werte. Wir halten deshalb diese Methodik, die wir auch bei Messungen an Jodkali angewandt hatten, nicht für geeignet, genauere Werte zu liefern, und haben die nähere Diskussion auf die mit der Pulvermischung erhaltenen Werte beschränkt.

Wir möchten Herrn Prof. W. L. Bragg für die Bereitstellung von weitgehenden Hilfsmitteln danken, einer von uns (A. B.) ist ferner dem Department for Scientific and Industrial Research und dem Leembruggen Trust für Stipendien zu Danke verpflichtet; der Metropolitan Vickers Electrical Co. Ltd. durch Herrn Dr. C. Sykes sind wir verpflichtet für Überlassung von reinem metallischen Zirkonium.

Ganz besonderen Dank schulden wir Herrn Dr. H. Bethe für wertvolle Hinweise zur wellenmechanischen Interpretation unserer Ergebnisse.

Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole.

Von **N. Fuchs** in Moskau.

(Eingegangen am 15. Mai 1934.)

Die Anwendung der Smoluchowskischen Koagulationstheorie zu aufgeladenen Aerosolen führt zu dem Schluß, daß die unipolare Aufladung stark koagulationshemmend, die bipolare in viel kleinerem Maße koagulationsbeschleunigend wirken muß. Wählt man aber die Abnahmegeschwindigkeit der Teilchenkonzentration als Kriterium für die Stabilität eines Aerosols, so wird die letztere infolge der elektrischen Zerstreuung der Teilchen durch die unipolare Aufladung unbedingt herabgesetzt.

Die Beziehung zwischen der Stabilität und der Aufladung der Aerosole wurde von Wiegand und Frankenberger, Whytlaw-Gray und Patterson und Jander und Winkel untersucht. Besonders interessant sind die unipolar aufgeladenen Aerosole, da in denselben infolge der elektrostatischen Abstoßungskräfte im allgemeinen eine bedeutende Verlangsamung der Koagulation erwartet werden muß. Bei der Ausrechnung der stabilisierenden Wirkung der unipolaren Aufladung betrachten Wiegand und Frankenberger[1]) die Aerosolteilchen als riesenhafte Gasmolekel, die sich im luftleeren Raum nach den Gesetzen der kinetischen Gastheorie bewegen. Übertrifft nun das elektrische Potential bei der gegenseitigen Berührung zweier Teilchen die kinetische Energie ihrer relativen Bewegung, so ist ein Zusammenstoß und somit auch das Zusammenhaften (oder Zusammenfließen) der Teilchen ausgeschlossen. Es wird weiter jene mittlere Teilchenladung, bei welcher ein gewisser Bruchteil, z. B. 5% von allen Teilchen (die schnellsten in der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung) die elektrostatischen Kräfte überwinden können, als „Grenzladung" bezeichnet und ihr Betrag sowohl für Aerosole in der ruhenden Luft wie auch für den Fall einer laminaren Strömung berechnet. Es ergab sich tatsächlich, daß in den „trockenen" natürlichen Nebeln die mittlere Tröpfenladung meistenteils diese Grenzladung übertrifft, in den „nassen, regnenden" Nebeln dagegen kleiner als die Grenzladung oder höchstens gleich groß ist. Außer der prinzipiellen Unzulässigkeit der theoretischen Ableitung wird aber die Beweiskraft dieses Befundes dadurch bedeutend herabgesetzt, daß die natürlichen Nebel bipolar aufgeladen sind[2]) [3]).

Whytlaw-Gray und Patterson[3]) untersuchten im Laboratorium künstlich aufgeladene unipolare Aerosole und stellten dabei fest, daß in den-

[1]) A. Wigand u. E. Frankenberger, Phys. ZS. **31**, 204, 1930. — [2]) A. Wigand, ebenda **27**, 803, 1926. — [3]) R. Whytlaw-Gray u. H. S. Patterson, „Smoke" S. 162—167, 1932.

selben die Teilchenzahl entgegen der Erwartung sehr rasch abnimmt. Die Ursache dieser Erscheinung liegt nach der Meinung der genannten Autoren entweder in der durch Spiegelkräfte bedingten Anziehung der Teilchen zu den Wänden der Rauchkammer oder in den zwischen den Teilchen wirkenden Induktionskräften, welche bei stark verschiedenen Ladungen oder Dimensionen der Teilchen und bei kleinem Abstand derselben voneinander die abstoßenden Kräfte überwinden können.

Endlich fanden Jander und Winkel[1]) überhaupt keinen Unterschied in der Stabilität der unipolar aufgeladenen und neutralen Aerosole. Somit ist die ganze Frage durch die oben angeführten Arbeiten keinesfalls aufgeklärt.

Weiter unten wollen wir die stabilisierende Wirkung der unipolaren Aufladung (in bezug auf die Koagulation) vom Standpunkt der Smoluchowskischen Koagulationstheorie berechnen, deren Anwendbarkeit auf Aerosole von Patterson und Whytlaw-Gray[2]) bewiesen worden ist. Wir betrachten mit Smoluchowski[3]) ein unbewegliches kugelförmiges Teilchen, dessen Halbmesser gleich a, dessen Ladung gleich ε_1 ist, und das von ebenso großen beweglichen Teilchen mit der für alle gleichen Ladung ε_2 umgeben ist. Die elektrostatische Kraft zwischen zwei Teilchen in Abhängigkeit ihres Abstandes r voneinander sei $F(r)$. Zur Zeit $t = 0$ sei die Konzentration der Teilchen (ihre Anzahl in einem Kubikzentimeter) überall gleich c_0. Wir machen nun die Annahme, daß jede Berührung zweier Teilchen zum Zusammenfließen oder Zusammenhaften derselben führt. Diese Annahme wird augenscheinlich durch die obenerwähnte experimentelle Bestätigung der Smoluchowskischen Theorie und durch die Überlegung gerechtfertigt, daß bei der unmittelbaren Berührung zweier Teilchen die elektrostatischen Abstoßungskräfte von den Molekularkräften überwunden werden dürften.

Dadurch wird unser Problem der folgenden Aufgabe der Diffusionstheorie äquivalent: eine absorbierende Kugel mit dem Halbmesser $2a$ (Wirkungssphäre) befindet sich in einem nach allen Seiten hin unendlich ausgedehnten Lösungsmedium, das im Augenblick $t = 0$ überall dieselbe Konzentration c_0 besitzt. Auf die Masseneinheit des gelösten Stoffes, die sich im Abstande r von dem Kugelmittelpunkt befindet, wirkt in der Richtung desselben eine Kraft $F(r)$. Für $t > 0$ ist die Konzentration auf der Kugeloberfläche

[1]) W. Jander u. Winkel, Kolloid-ZS. **63**, 5, 1933. — [2]) H. S. Patterson, R. Whytlaw-Gray u. W. Cawood, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 502, 1929; H. S. Patterson u. W. Cawood, ebenda **136**, 538, 1932. — [3]) W. Smoluchowski, Phys. ZS. **17**, 557, 585, 1916.

($r = 2a$) beständig gleich Null. Bezeichnen wir nun mit B die Beweglichkeit des gelösten Stoffes, mit D den Diffusionskoeffizienten, so erhalten wir die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c - B \operatorname{div}(\mathfrak{F} c)^{1}), \tag{1}$$

oder, wegen der Kugelsymmetrie des Problems

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r}\right) - \frac{B}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 F c) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(D r^2 \frac{\partial c}{\partial r} - B r^2 F c\right). \tag{2}$$

Die allgemeine Integration dieser Gleichung stößt auf große Schwierigkeiten. Wie aber von Smoluchowski bewiesen wurde, kann man sich bei der Berechnung der Koagulationsgeschwindigkeit auf die Betrachtung des stationären Zustandes beschränken, da sich derselbe in verhältnismäßig kurzer Zeit einstellt. Der dadurch entstandene prozentuelle Fehler ist gleich $\frac{2a}{\sqrt{\pi D t}}$ und beträgt z. B. bei Aerosolen mit $a = 1\ \mu$ für $t = 10$ sec 10%, für $t = 100$ sec 3%, bei $a = 0{,}1\ \mu$ und $t = 1$ sec nur 1% usw.

Wir setzen also $\partial c/\partial t = 0$ und erhalten aus Gleichung (2) die folgende:

$$D r^2 \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}r} - B r^2 F(r)\, c = J \tag{3}$$

mit den Randbedingungen: $c = c_0$ für $r = \infty$ und $c = 0$ für $r = 2a$.

Die konstante Größe $4\pi J$ hat eine einfache Bedeutung: sie ist gleich der Zahl der Teilchen, die in der Zeiteinheit durch jede mit der Wirkungssphäre konzentrische Kugelfläche diffundieren und von der Wirkungssphäre absorbiert werden, d. h. gleich der auf ein Teilchen entfallenden Koagulationsgeschwindigkeit.

Die Integration der Gleichung (2) unter Berücksichtigung der ersten Randbedingung ergibt:

$$c = e^{\frac{B}{D}\int F(r)\,\mathrm{d}r}\left[c_0 + \frac{J}{D}\int \frac{1}{r^2} e^{-\frac{B}{D}\int F(r)\,\mathrm{d}r}\,\mathrm{d}r\right].$$

Aus der zweiten Randbedingung folgt:

$$c_0 + \frac{J}{D}\int_{2a}^{\infty} \frac{1}{r^2} e^{-\frac{B}{D}\int F(r)\,\mathrm{d}r}\,\mathrm{d}r = 0.$$

---

[1]) Riemann-Weber, Differentialgleichungen der Physik, Bd. II, S. 248.

Ersetzen wir nach der Einsteinschen Gleichung B/D durch $1/kT$ und bezeichnen wir das Potential der elektrischen Kraft, $\int_r^\infty F(r)\,dr$ mit $\psi(r)$, so erhalten wir:

$$J = \frac{D c_0}{\int_{2a}^{\infty} \frac{1}{r^2} e^{\frac{\psi(r)}{kT}} dr}.$$

Für ungeladene Aerosole $[\psi(r) = 0]$ gilt dagegen

$$J_0 = 2 a D c_0.$$

Das Verhältnis $\varkappa = J/J_0$ können wir als Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens von zwei geladenen Teilchen betrachten, wenn diese Wahrscheinlichkeit für ungeladene Teilchen gleich Eins gesetzt wird. Nun ist

$$\frac{1}{\varkappa} = 2a \int_{2a}^{\infty} \frac{1}{r^2} e^{\frac{\psi(r)}{kT}} dr$$

oder, nach Einführung einer neuen Veränderlichen $x = 2a/r$,

$$\frac{1}{\varkappa} = \int_0^1 e^{\frac{\psi\left(\frac{2a}{x}\right)}{kT}} dx.$$

Im Falle leitender Kugeln wird $F(r)$ nach Russell[1]) durch die folgende Reihe gegeben:

$$F(r) = \left(1 + 15\frac{a^6}{r^6} + \cdots\right)\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{r^2} - \left(2\frac{a^3}{r^3} + 3\frac{a^5}{r^5} + 4\frac{a^7}{r^7} + \cdots\right)\left(\frac{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}{r^2}\right).$$

Setzen wir hierin $\varepsilon_1 = \varepsilon$, $\varepsilon_2 = n\varepsilon$ $(|n| \geqq 1)$, so ergibt sich

$$\psi\left(\frac{2a}{x}\right) = \frac{e^2}{2a}\left[n\left(x + \frac{15}{448}x^7 + \cdots\right) - (1+n^2)\left(\frac{x^4}{16} + \frac{x^6}{64} + \frac{x^8}{256} + \cdots\right)\right]. \quad (4)$$

Bei $1 \gtrless n \gtrless 12$ ist $\psi(2a/x)$ im Intervall $0 < x < 1$ positiv, daher $\varkappa < 1$. Nur bei einem äußerst großen Unterschied der Ladungswerte im Aerosol kann der Mittelwert von n größer als 12 sein und die unipolare Aufladung koagulationsbeschleunigend wirken. Aber selbst in diesem Falle wird das bevorzugte Zusammentreffen der Teilchen mit großem Ladungsunterschied zur allmählichen Verminderung des n-Mittelwertes und somit schließlich zur Verzögerung der Koagulation führen. Sind die Teilchen dielektrisch, so vermindern sich die Induktionskräfte annähernd um den Faktor $d - 1/d + 2$ (d Dielektrizitätskonstante), und der koagulations-

[1]) Russell, Proc. Phys. Soc. **35**, 25, 1922.

beschleunigende Bereich von n wird noch erweitert. Diese Schlußfolgerungen dürften auch bei polydispersen Systemen anwendbar sein.

Bei kleinen Werten von n und von $e^2/2\,a\,k\,T$ darf man die Induktionskräfte vernachlässigen und erhält für $\varkappa$ den einfachen Ausdruck:

$$\varkappa = \frac{1}{\int_0^1 e^{\lambda x}\,\mathrm{d}\,x} = \frac{\lambda}{e^\lambda - 1} \tag{5}$$

mit

$$\lambda = \frac{\varepsilon_1\,\varepsilon_2}{2\,a\,k\,T}\,. \tag{6}$$

Wir wollen jetzt den Fall der „symmetrischen" bipolaren Aufladung betrachten, bei welcher jedem Teilchen mit Ladung ε_i ein ebenso großes Teilchen mit Ladung $-\varepsilon_i$ entspricht. Dieser Fall ist bei der durch die Adsorption der Luftionen erfolgenden natürlichen Aufladung der Aerosole verwirklicht. Vernachlässigen wir die Induktionskräfte, so wird die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens zweier Teilchen mit Ladungen ε_i und ε_k bzw. $-\varepsilon_i$ und ε_k durch die Aufladung um den Faktor $\lambda/e^\lambda - 1$ bzw. $\lambda/1 - e^{-\lambda}$ vergrößert. Der Mittelwert beider Ausdrücke, q, ist gleich

$$q = \frac{\lambda\,(e^\lambda + 1)}{2\,(e^\lambda - 1)}\,.$$

Durch Reihenentwicklung überzeugt man sich, daß $q > 1$ ist, und das heißt, daß die symmetrische Aufladung selbst unter Vernachlässigung der Induktionskräfte koagulationsbeschleunigend wirken muß, obgleich diese Wirkung, wie ersichtlich, bedeutend schwächer als der stabilisierende Einfluß der unipolaren Aufladung ist. Durch eine unsymmetrische bipolare Aufladung kann endlich die Koagulation nach dem Grade der Unsymmetrie entweder beschleunigt oder verzögert werden.

Wie gesagt, kann die von Patterson und Whytlaw-Gray beobachtete schnelle Abnahme der Teilchenzahl in einem unipolar aufgeladenen Aerosol den zwischen den Teilchen wirkenden Induktionskräften nicht zugeschrieben werden. Da dieser Befund in einer verhältnismäßig großen Kammer (1 m³) gemacht wurde, so kann er auch nicht von der durch Spiegelkräfte bedingten Anziehung der Teilchen zu den Wänden der Kammer herrühren, und hat seine einzige Ursache in der zuerst von Townsend[1]) behandelten, von Dessauer und seinen Mitarbeitern[2]) untersuchten Zerstreuung der Teilchen unter der Wirkung der unipolaren Aufladung.

---

[1]) J. S. Townsend, Phil. Mag. **45**, 471, 1898. — [2]) N. Wolodkewitsch, ZS. f. Phys. **84**, 593, 1933.

Um die Abnahme der Teilchenkonzentration infolge der gleichzeitigen Wirkung der Koagulation und der elektrischen Zerstreuung zu berechnen, wollen wir zur Vereinfachung annehmen, daß alle Teilchen gleich groß und dem absoluten Wert nach gleiche Ladungen tragen. Es seien in einem Kubikzentimeter n Teilchen, und zwar n_+ positiv und n_- negativ geladene enthalten. Bezeichnen wir mit $\varkappa_1$ bzw. $\varkappa_2$ den Wert von $\varkappa$ für gleichnamige bzw. ungleichnamige Ladungen, so ergibt sich für die Koagulationsgeschwindigkeit des Aerosols

$$-\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = K[(n_+^2 + n_-^2)\varkappa_1 + 2n_+ n_- \varkappa_2],$$

wo mit K die Koagulationskonstante eines neutralen Aerosols bezeichnet wird. Vernachlässigen wir die Induktionskräfte, so gilt:

$$\varkappa_1 = \frac{\lambda}{e^\lambda - 1}, \quad \varkappa_2 = \frac{\lambda e^\lambda}{e^\lambda - 1}$$

und wir erhalten:

$$-\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = K\left[\frac{(n_+^2 + n_-^2)\lambda + 2n_+ n_- \lambda e^\lambda}{e^\lambda - 1}\right].$$

Wir gehen jetzt zur Konzentrationsabnahme durch die elektrische Zerstreuung über. Die räumliche Ladungsdichte im Aerosol ist gleich $\sigma = \varepsilon(n_+ - n_-)$. Daraus folgt

$$\mathrm{Div}\,\mathfrak{F} = 4\pi\sigma = 4\pi\varepsilon(n_+ - n_-)$$

($\mathfrak{F}$ elektrische Feldstärke).

Der Geschwindigkeitsvektor $\mathfrak{W}$ der positiven Teilchen ist somit gleich

$$\mathfrak{W} = B\mathfrak{F}\varepsilon, \ (B \text{ Beweglichkeit der Teilchen})$$

und wir erhalten für die Konzentrationsabnahme der positiven Teilchen:

$$-\frac{\mathrm{d}n_+}{\mathrm{d}t} = n_+ \,\mathrm{div}\,\mathfrak{W} = 4\pi\varepsilon^2 B(n_+ - n_-)n_+,$$

der negativen Teilchen:

$$-\frac{\mathrm{d}n_-}{\mathrm{d}t} = -4\pi\varepsilon^2 B(n_+ - n_-)n_-$$

und summiert

$$-\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = 4\pi\varepsilon^2 B(n_+ - n_-)^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2 D(n_+ - n_-)^2}{kT}.$$

Die gesamte Konzentrationsabnahme infolge der Koagulation und der Zerstreuung beträgt somit

$$-\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = K\left[\frac{(n_+^2 + n_-^2)\lambda + 2n_+ n_- \lambda e^\lambda}{e^\lambda - 1}\right] + \frac{4\pi\varepsilon^2 D(n_+ - n_-)^2}{kT}.$$

In einem ungeladenen Aerosol dagegen

$$-\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = Kn^2.$$

Für das Verhältnis beider Größen erhalten wir nach Einsetzen des Ausdrucks für $K = 8\pi aD$ und unter Berücksichtigung von (6)

$$q = \frac{\lambda e^\lambda}{e^\lambda - 1} - \frac{2\lambda n_+ n}{n^2}.$$

Seinen kleinsten Wert erreicht dieser Ausdruck offenbar bei $n_+ = n_- = n/2$, und zwar

$$q = \frac{\lambda e^\lambda}{e^\lambda - 1} - \frac{\lambda}{2} = \frac{\lambda(e^\lambda + 1)}{2(e^\lambda - 1)} > 1,$$

wie es auch sein müßte (s. oben). Diese Schlußfolgerung wird durch die Berücksichtigung der Induktionskräfte nur bekräftigt, da dieselben die Koagulationsgeschwindigkeit vergrößern, ohne die elektrische Zerstreuung zu beeinflussen.

Im Falle der unipolaren Aufladung läßt sich eine ähnliche Ableitung auch bei ungleichen Ladungen der Teilchen durchführen. Hier ist die Koagulationsgeschwindigkeit gleich

$$-\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = K\bar{\varkappa}n^2 = Kn^2\overline{\left(\frac{\lambda}{e^\lambda - 1}\right)} \qquad \left[\lambda = \frac{\varepsilon_i \varepsilon_k}{2akT}\right].$$

Die Konzentrationsabnahme infolge der Zerstreuung beträgt

$$-\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = 4\pi Bn^2 \sum_{ik} \varepsilon_i \varepsilon_k = 8\pi Dn^2 a\lambda,$$

und für q erhalten wir

$$q = \overline{\left(\frac{\lambda}{e^\lambda - 1}\right)} + \bar{\lambda} = \overline{\left(\frac{\lambda}{e^\lambda - 1} + \lambda\right)} = \overline{\left(\frac{\lambda e^\lambda}{e^\lambda - 1}\right)} > 1.$$

Wählen wir also die Abnahmegeschwindigkeit der Teilchenkonzentration als Kriterium für die Stabilität eines Aerosols, so kommen wir zu dem Schluß, daß diese Stabilität durch die unipolare Aufladung unbedingt vermindert wird. Bei kleinen λ-Werten ist $q \simeq 1 + \lambda/2$. Tragen die Teilchen im Mittel eine Elementarladung und beträgt ihr Halbmesser etwa 0,3 μ, wie es in den Versuchen von Jander und Winkel der Fall war, so wird die Konzentrationsabnahme durch die unipolare Aufladung nur um 5% beschleunigt. Ein solcher Effekt dürfte aber bei der von diesen Autoren angewandten Methode der Koagulationsuntersuchung durch Teilchenzählung kaum bemerkt werden.

Ganz anders liegt die Sache beim Umrühren des Aerosols, bei der laminaren Luftströmung usw. Hier kann die unipolare Aufladung unter Umständen stark stabilisierend wirken[1]).

Ist die Aufladung nicht rein unipolar, d. h. befindet sich im Aerosol eine kleine Anzahl von Teilchen mit entgegengesetztem Ladungszeichen, so werden dieselben durch die Raumladungen in die Mitte der Wolke (oder der Rauchkammer) gezogen. Darin liegt die Ursache der von Patterson und Whytlaw-Gray beobachteten Erscheinung — der Bildung eines kugelförmigen Teilchenschwarms in der Mitte der Rauchkammer.

Zum Schluß sei kurz die von Jander und Winkel beobachtete allmähliche Umwandlung der unipolaren Aufladung in die bipolare besprochen. In einem z. B. positiv aufgeladenen Aerosol werden die durch spontane Ionisation der Luft erzeugten negativen Ionen bedeutend schneller von den Teilchen adsorbiert als die positiven. Außerdem werden die ersteren in die Mitte der Rauchkammer gezogen, die letzteren dagegen zu den Wänden derselben fortgetrieben, und zwar erfolgt diese Bewegung wegen der großen Beweglichkeit der Luftionen mit beträchtlicher Geschwindigkeit. Ein gewisser Bruchteil der positiven Ionen gelangt dabei, ohne adsorbiert zu werden, an die Wände der Kammer und scheidet sich daselbst aus. Dieser Prozeß dauert so lange an, wie im Aerosol die Ladungen eines Zeichens noch überwiegen. Die Rekombination der Ionen miteinander kann dabei wegen ihrer kleinen Anzahl im Verhältnis zur Teilchenzahl vernachlässigt werden.

Moskau, Karpow-Institut für physikalische Chemie.

---

[1]) W. Frankenberger, Phys. ZS. **31**, 835, 1930.

Über die Anwendbarkeit des quantenmechanischen Summensatzes.

Von **V. Fock** in Leningrad.

(Eingegangen am 15. Mai 1934.)

Es wird gezeigt, daß die übliche Form der Summensätze für die „Oszillatorstärken" der Valenzelektronen nur unter Vernachlässigung der Austauscheffekte gültig ist; die Berücksichtigung des Austausches ergibt dagegen Zusatzglieder. Dadurch wird die Möglichkeit einer theoretischen Erklärung für die beobachteten Abweichungen von den Summensätzen gegeben.

In der Dispersionstheorie werden die sogenannten „Oszillatorstärken" eingeführt, welche durch die folgende Formel definiert sind

$$f^{(n',n)} = \frac{2m}{h}\,\omega_{n'n}\,|x_{n'n}|^2. \tag{1}$$

Hier bezeichnet h die durch 2π dividierte Plancksche Konstante, m die Masse eines Elektrons, n bzw. n' die Gesamtheit der Quantenzahlen des Anfangs- bzw. des Endzustandes, $\omega_{n'n}$ die dem Quantensprung $n \to n'$ entsprechende Frequenz (Kreisfrequenz)

$$h\,\omega_{n'n} = E_{n'} - E_n. \tag{2}$$

$x_{n'n}$ ist das Heisenbergsche Matrixelement für die Summe der x-Koordinaten der am Quantensprung beteiligten Elektronen.

Betrachten wir zunächst das Wasserstoffatom, so ist $x_{n'n}$ das Matrixelement für die x-Koordinate des einzigen Elektrons. Es läßt sich dann leicht ersehen, daß der folgende „Summensatz" gilt:

$$\sum_{n'} f^{(n',n)} = 1, \tag{3}$$

wobei die Summe über *alle* Zustände n' zu erstrecken ist, also auch über solche, die dem kontinuierlichen Spektrum angehören. Die Relation (3) ist bekanntlich eine unmittelbare Folge der quantenmechanischen Gleichungen

$$\frac{i}{h}\,(p_x\,x - x\,p_x) = 1, \tag{4}$$

$$p_x = m\dot{x} \tag{5}$$

und wird folgendermaßen bewiesen. Wir haben

$$x_{n'n} = e^{i\,\omega_{n'n}\,t}\,x^0_{n'n}$$

und folglich

$$\dot{x}_{n'n} = i\,\omega_{n'n}\,x_{n'n}\,; \quad \dot{x}_{nn'} = -\,i\,\omega_{n'n}\,x_{nn'}.$$

Der Ausdruck (1) läßt sich daher schreiben

$$f^{(n',n)} = \frac{2m}{h}\,\omega_{n'n}\,x_{n'n}\,x_{nn'} = -\frac{2im}{h}\,\dot{x}_{n'n}\,x_{nn'} = \frac{2im}{h}\,\dot{x}_{nn'}\,x_{n'n}$$

oder, wenn wir die halbe Summe der beiden letzten Ausdrücke nehmen,

$$f^{(n',n)} = \frac{im}{h}(\dot{x}_{nn'}\,x_{n'n} - x_{nn'}\,\dot{x}_{n'n}). \tag{6}$$

Summierung über n' ergibt nach den Regeln der Matrixmultiplikation

$$\sum_{n'} f^{(n',n)} = \frac{im}{h}(\dot{x}\,x - x\,\dot{x})_{nn}. \tag{7}$$

Benutzt man jetzt die Bewegungsgleichung (5), so wird

$$\sum_{n'} f^{(n',n)} = \frac{i}{h}(p_x\,x - x\,p_x)_{nn} = 1. \tag{8}$$

Wir haben diesen bekannten und elementaren Beweis angeführt, um hervorzuheben, daß bei der Aufstellung des Summensatzes die Bewegungsgleichung (5) wesentlich benutzt werden muß.

Für Wasserstoff wird die Formel (3) auch an der Erfahrung bestätigt. Für andere Atome ist der Sachverhalt wesentlich komplizierter. Theoretisch läßt sich folgendes beweisen [1]). Versteht man in (1) unter $x_{n'n}$ das Matrixelement für die Summe der x-Koordinaten aller Z Elektronen des Atoms, so gilt die Formel

$$\sum_{n'} f^{(n',n)} = Z, \tag{9}$$

wo über alle Energiezustände des Atoms zu summieren ist, also auch über solche, die der teilweisen und der vollständigen Ionisierung des Atoms entsprechen und für schwerere Atome unter gewöhnlichen Verhältnissen nie beobachtet werden. Diese theoretische Aussage folgt zwar streng aus der Schrödinger-Gleichung für das Mehrkörperproblem, ist aber für die Erfahrung wegen des zuletzt genannten Umstandes ziemlich belanglos.

Praktisch wichtig wären dagegen Summensätze für diejenigen Oszillatorstärken $f^{(n',n)}$, die in der Dispersionsformel auftreten und daher der Beobachtung zugänglich sind. Diese Größen enthalten Matrixelemente für die Summe der Koordinaten der Valenzelektronen allein, und die Quantenzahlen beziehen sich ebenfalls nur auf die Quantensprünge der Valenzelektronen.

---

[1]) Vgl. z. B. den Artikel von H. Bethe im Handbuch der Physik von Geiger u. Scheel, Bd. XXIV, Teil I, S. 434 (2. Auflage 1933).

Nun läßt es sich aber zeigen (und das ist der eigentliche Zweck dieser Arbeit), daß für diese Oszillatorstärken die Summensätze nicht die in der Literatur angenommene einfache Form haben können. Daher ist es auch nicht verwunderlich, daß sie durch die Erfahrung nicht immer bestätigt werden. Wie wir jetzt ausführlicher zeigen wollen, sind für die Abweichung der Summensätze von der gewöhnlichen Form die Austauscheffekte verantwortlich.

Der Hamilton-Operator für die Valenzelektronen im Atom ist von der Form

$$U = T + U - A \tag{10}$$

Hier bezeichnet T die kinetische Energie der Valenzelektronen, U deren potentielle Energie (das durch die inneren Elektronen abgeschirmte Coulombsche Potential des Kernes) und $-A$ die Austauschenergie. Bezeichnet x die Koordinate eines Valenzelektrons, so lauten die Bewegungsgleichungen für x:

$$\dot{x} = \frac{i}{h}(H x - x H) = \frac{p_x}{m} - \frac{i}{h}(A x - x A), \tag{11}$$

da x mit U, nicht aber mit A vertauschbar ist. Die einfache Bewegungsgleichung (5) gilt also nicht mehr für die Valenzelektronen, wenn man den Austausch berücksichtigt. Auch ist die Differenz

$$p_x - m\dot{x} = \frac{i\,m}{h}(A x - x A), \tag{12}$$

nicht mit den Koordinaten vertauschbar. Wir haben aber gesehen, daß für die Aufstellung des Summensatzes die Gültigkeit der Relation

$$p_x x - x\, p_x = m(\dot{x}\, x - x\dot{x}) \tag{13}$$

wesentlich ist. Da diese Relation jetzt nicht erfüllt ist, gilt auch der übliche Summensatz nicht mehr. Die gewöhnliche Form des Summensatzes ist also nur in der Näherung gültig, wo man den Austausch vernachlässigen kann.

Wir wollen im folgenden den Fall *eines* Valenzelektrons ausführlicher betrachten und für diesen Fall die modifizierte Form des Summensatzes (mit Berücksichtigung des Austausches) aufstellen.

Wir bezeichnen mit

$$f_{nl}(r) = r R_{nl}(r) \tag{14}$$

die mit r multiplizierte radiale Wellenfunktion des Valenzelektrons[1]). Diese Funktion genügt bekanntlich[2]) einer Integrodifferentialgleichung[3]) von der Form

$$-\frac{h^2}{2m}\left(\frac{\mathrm{d}^2 f_{nl}}{\mathrm{d}r^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}f_{nl}\right)+U(r)f_{nl}-\int_0^\infty G_l(r,r')f_{nl}(r')\,\mathrm{d}r'=E_{nl}f_{nl}. \quad (15)$$

Die Heisenbergschen Matrixelemente für die Koordinaten x, y, z lassen sich in bekannter Weise durch die „radialen Dipolmomente"

$$R_{nl}^{n'l'}=\int_0^\infty r f_{nl} f_{n'l'}\,\mathrm{d}r \quad (16)$$

mit $l'=l\pm 1$ ausdrücken. Wir führen ferner die Größen

$$b_{nl}^{n'l'}=\frac{m}{h^2}(E_{n'l'}-E_{nl})\,(R_{nl}^{n'l'})^2 \quad (17)$$

ein, welche bis auf einen von n und n' unabhängigen Zahlenfaktor mit den mittleren Oszillatorstärken übereinstimmen.

Die Summensätze ergeben geschlossene Ausdrücke für die Summen

$$B_1=\sum_{n'} b_{nl}^{n'l-1} \quad (18)$$

$$B_2=\sum_{n'} b_{nl}^{n'l+1}. \quad (19)$$

In der symbolisch angedeuteten Summation über n' ist auch die Integration über das kontinuierliche Spektrum einbegriffen. Die Summierung über das Punktspektrum läuft in (18) von $n'=l$ bis $n'=\infty$ und in (19) von $n'=l+2$ bis $n'=\infty$. Wenn die Hauptquantenzahl n dem Grundzustand entspricht, so können die Glieder mit $n'<n$ nur rechnerisch bestimmt werden, da sie Übergängen auf die besetzten inneren Bahnen entsprechen; diese Glieder sind negativ.

Vernachlässigt man den Austausch, so bekommt man für die obigen Summen die Ausdrücke

$$B_1=-l+{}^1/_2;\quad B_2=l+{}^3/_2 \text{ (ohne Austausch)} \quad (20)$$

[1]) l bzw. n bezeichnen hier und im folgenden die azimutale bzw. die Hauptquantenzahl. — [2]) V. Fock, ZS. f. Phys. **81**, 195, 1933. — [3]) Eine ausführliche Darstellung einer Methode zur numerischen Integration dieser und verwandter Gleichungen erscheint demnächst im Journ. f. experim. u. theoret. Physik (russisch) und in der Phys. ZS. d. Sow.-Un. (englisch). Dort werden auch einige numerische Resultate für Natrium angegeben. Die Abweichung der berechneten Termwerte von den experimentellen beträgt weniger als 2%; z. B. der Term E_{31} (experimenteller Wert in atomaren Einheiten $= -0{,}1115$) ergibt sich nach Gleichung (15) mit Austauschglied gleich $-0{,}1094$ (relativer Fehler 1,9%), während man bei Unterdrückung des Austauschgliedes den Wert $-0{,}08895$ (relativer Fehler 22,4%) bekommt. Diese Resultate zeigen, daß Gleichung (15) eine recht genaue Formulierung des Problems darstellt.

Wir wollen diese Summen mit Berücksichtigung des Austausches berechnen. Mit Hilfe der Gleichung (15) für f_{nl} und der analogen Gleichung für $f_{n'l'}$ beweist man leicht die Formel

$$(E_{n'l'} - E_{nl}) \int_0^\infty r f_{nl} f_{n'l'} \, dr$$
$$= -\frac{\hbar^2}{m} \int_0^\infty f_{n'l'} \left(\frac{d f_{nl}}{dr} + \frac{(l-l')(l+l'+1)}{2r} f_{nl} \right) dr$$
$$+ \int_0^\infty f_{n'l'}(r) \, dr \int_0^\infty (r G_l(r,r') - r' G_{l'}(r,r')) f_{nl}(r') \, dr'. \quad (21)$$

Multipliziert man diesen Ausdruck mit $\frac{m}{\hbar^2} R_{nl}^{n'l'}$ und summiert über n', so bekommt man wegen der Vollständigkeit des Funktionensystems $f_{n'l'}(r)$ bei festem l':

$$\sum_{n'} b_{nl}^{n'l'} = -\int_0^\infty f_{nl} \left(r \frac{d f_{nl}}{dr} + \frac{1}{2}(l-l')(l+l'+1) f_{nl} \right) dr$$
$$+ \frac{m}{\hbar^2} \int_0^\infty \int_0^\infty (r^2 G_l(r,r') - r r' G_{l'}(r,r')) f_{nl}(r) f_{nl}(r') \, dr \, dr'. \quad (22)$$

Das erste Integral läßt sich wegen der Normierungsbedingung leicht berechnen:

$$-\int_0^\infty f_{nl} \left(r \frac{d f_{nl}}{dr} + \frac{1}{2}(l-l')(l+l'+1) f_{nl} \right) dr = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}(l-l')(l+l'+1). \quad (23)$$

Setzt man in (22) und (23) zunächst $l' = l-1$ und dann $l' = l+1$, so bekommt man für die beiden Summen (18) und (19) die Ausdrücke

$$B_1 = \sum_{n'} b_{nl}^{n'l-1} = -l + \frac{1}{2}$$
$$+ \frac{m}{\hbar^2} \int_0^\infty \int_0^\infty (r^2 G_l(r,r') - r r' G_{l-1}(r,r')) f_{nl}(r) f_{nl}(r') \, dr \, dr', \quad (24)$$

$$B_2 = \sum_{n'} b_{nl}^{n'l+1} = l + \frac{3}{2}$$
$$+ \frac{m}{\hbar^2} \int_0^\infty \int_0^\infty (r^2 G_l(r,r') - r r' G_{l+1}(r,r')) f_{nl}(r) f_{nl}(r') \, dr \, dr'. \quad (25)$$

Wir sehen, daß die einfachen Ausdrücke (20) für B_1 und B_2 nur unter Vernachlässigung des Austausches gelten.

Als Beispiel betrachten wir die Hauptserie des Natriumatoms. Setzt man zur Abkürzung

$$\tfrac{3}{3} b_{3\,0}^{n\,1} = f^{(n-2)}, \tag{26}$$

so läßt sich Formel (25) schreiben

$$f^{(1)} + f^{(2)} + \cdots = 1 - f^{(0)} + g, \tag{27}$$

wo mit g das mit $^2/_3$ multiplizierte Doppelintegral in (25) bezeichnet ist. Links stehen in (27) die experimentell bestimmbaren Oszillatorstärken, die den optischen Übergängen entsprechen; sie sind im betrachteten Falle sämtlich positiv.

Es sei nebenbei bemerkt, daß in älteren Arbeiten[1]) das Glied $f^{(0)}$ in (27) nicht in Betracht gezogen wurde, da angenommen wurde, daß der niedrigste Eigenwert der Schrödinger-Gleichung für das Valenzelektron dem *optischen* Term entsprechen soll. Deshalb wurde (unter Vernachlässigung der Austauscheffekte) die rechte Seite von (27) gleich 1 gesetzt, was kaum mit den Ergebnissen der Messung in Einklang zu bringen ist.

Eine numerische Berechnung der rechten Seite von (27) ergibt folgendes. Die Größe $f^{(0)}$ ist gleich $f^{(0)} = -0{,}037$, während das Austauschglied g negativ und gleich $g = -0{,}006$ ausfällt[2]). Für die Summe der Oszillatorstärken bekommt man somit den Wert

$$f^{(1)} + f^{(2)} + \cdots = 1{,}031. \tag{28}$$

Dieser Wert steht in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen[3]), welche für $f^{(1)}$ einen Wert ergeben, der etwas größer als 1 ist ($f^{(1)} = 1{,}05 \pm 0{,}03$), während die übrigen Oszillatorstärken nur etwa 2% des Gesamtwertes der Summe betragen.

Das Austauschglied spielt im betrachteten Falle des Natriumatoms eine geringe Rolle. Es ist aber wohl möglich, daß für schwerere Atome (z. B. Thallium) die entsprechenden Austauschglieder wesentlich größer ausfallen und für die beobachteten Abweichungen vom gewöhnlichen Summensatz verantwortlich gemacht werden können.

Leningrad, Optisches Institut, April 1934.

---

[1]) Vgl. W. K. Prokofjew, ZS. f. Phys. **58**, 255, 1929. — [2]) Die Zahlenwerte sind von M. Petrashen und A. Kritschagina berechnet worden. — [3]) Vgl. R. Ladenburg u. E. Thiele, ZS. f. Phys. **72**, 697, 1931.

Universelle Feldtheorie.

Von **Karl Novobatzky** in Budapest.

(Eingegangen am 17. Mai 1934.)

Es wird an der Hand kosmologischer und quantentheoretischer Erfahrungen geprüft, ob dem u_i-Gradienten, der für die neue Theorie kennzeichnend ist, Existenzberechtigung zugesprochen werden kann. Die Ergebnisse sind entschieden bejahender Natur.

Das allgemeine kosmologische Problem besteht bekanntlich darin, die mit der Entfernung proportionale Radialgeschwindigkeit der außergalaktischen Nebel derart zu erklären, daß der irdische Standort des Beobachters nicht als ausgezeichneter im Universum erscheint. Nachdem die Friedman[1])-Lemaîtresche[2]) Lösung des sich zeitlich ausdehnenden Raumes den Beobachtungen gerecht wird, und O. Heckmann[3]) in überaus einfacher Weise gezeigt hat, daß eine ortsunabhängige Dichte und ein ebensolcher Druck im Raume dessen Krümmung frei läßt, haben Einstein und de Sitter[4]) vorgeschlagen, den Raum einstweilen als euklidisch zu betrachten und die Frage der Krümmung hinauszuschieben, bis verfeinerte Beobachtung eine Feststellung derselben erlauben wird.

Alle diese Theorien haben notwendigerweise den gemeinsamen Zug, den Energieimpulstensor empirisch-hypothetisch ansetzen zu müssen, da ja die reine Gravitationstheorie keine geschlossene ist und die Bestimmung dieses Tensors der Erfahrung zuweist. Ein einfacher Ansatz für den Energieimpuls läßt sich nur finden, wenn man die Welt etwas gewaltsam stilisiert, d. h. für die wirkliche ein Modell setzt, in welchem die in diskreten Sterneninseln verdichtete Materie kontinuierlich über den ganzen Raum verteilt ist.

Bisher wurde immer angenommen, daß in den ungeheuren leeren kosmischen Räumen außer der sehr dünnen Strahlungsenergie keine andere vorhanden sei. Es ist deshalb von Interesse, daß die Feldtheorie, die kürzlich in dieser Zeitschrift beschrieben wurde[5]), die Möglichkeit einer solchen zuläßt. Streicht man in den dortigen Feldgleichungen (38) und (48) alle Glieder, die das elektromagnetische Potential φ_i enthalten, ent-

---

[1]) A. Friedman, ZS. f. Phys. **10**, 377, 1922. — [2]) G. Lemaître, Monthly Notices **91**, 483, 1931. — [3]) O. Heckmann, Göttinger Nachr. 1931, S. 127. — [4]) A. Einstein u. W. de Sitter, Mount Wilson Observatory 1932. — [5]) K. Novobatzky, ZS. f. Phys. **89**, 373, 1934.

sprechend der Annahme, daß von elektromagnetischer Energie abgesehen werden soll, so erhält man

$$\frac{\partial}{\partial x^\sigma}\left(\sqrt{g}\, g^{\varrho\sigma} u_\varrho\right) = 0, \quad u_\varrho = \frac{\partial U}{\partial x^\varrho}, \tag{1}$$

$$K_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} K = 6 u_i u_k - 3 g_{ik} u_\lambda u^\lambda. \tag{2}$$

Obwohl für das Folgende nicht wichtig, sollen diese Gleichungen, da sie zum erstenmal erscheinen, für einen speziellen Fall mechanisch veranschaulicht werden. Es werde angenommen, daß der Betrag des Vektors u_λ konstant und der Vektor selbst zeitartig sei: $u_\lambda u^\lambda = -\varrho/6$, wo ϱ eine positive Konstante ist. In diesem Falle kann u_λ der Vierergeschwindigkeit v_λ eines Massenpunktes proportional gesetzt werden:

$$u_\lambda = \sqrt{\frac{\varrho}{6}}\, v_\lambda, \quad v_\lambda v^\lambda = -1.$$

Jetzt erhalten (1) und (2) die Form

$$\frac{\partial}{\partial x^\sigma}\left(\sqrt{g}\,\frac{\varrho}{2} v^\sigma\right) = 0, \tag{1'}$$

$$K_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} K = \varrho\, v_i v_k + g_{ik}\left(\frac{1}{2}\varrho\right). \tag{2'}$$

(1′) stellt die Kontinuitätsgleichung dar, die rechte Seite von (2′) aber den Energieimpuls eines Fluidums mit der Dichte $\varrho/2$ und dem Druck $\varrho/2$. Die Strömung ist eine Potentialbewegung, da die Vierergeschwindigkeit ein Gradient ist. Wenn sich nun auch der Betrag des Gradienten u_λ im folgenden nicht streng konstant erweisen wird [(1) ist dann nicht mehr Kontinuitätsgleichung], sondern zeitlich veränderlich, so erfolgt die Änderung doch so langsam, daß man den Erörterungen um der Anschaulichkeit willen das Bild des Fluidums wird unterlegen können.

Wir denken uns nun die kosmische Leere ersetzt durch dieses Fluidum, das übrigens nichts mit dem alten Äther gemeinsam hat, da es nicht Träger der elektromagnetischen Erscheinungen ist. Die Himmelskörper denken wir uns als Pole in das Fluidum eingesetzt, die infolge Impulsübertragung an dessen Bewegung teilnehmen. Die vorhandenen Sternmassen werden also nicht für das Verhalten des Universums verantwortlich gemacht, oder strenger gefaßt: ihre Wirkung wird vernachlässigt.

Das Hineininterpretieren des Gradienten u_λ in den Kosmos ist reine Hypothese. Hypothesen aber werden an der Erfahrung geprüft. Wir wollen deshalb nachsehen, ob unsere Feldgleichungen ohne irgendeine

Zusatzannahme mit der Vorstellung des sich zeitlich ausdehnenden Raumes, die ja die Wirklichkeit widerspiegelt, im Einklang steht.

Das Linienelement hat für diesen Fall die Form

$$-\mathrm{d}s^2 = R^2\,\mathrm{d}\sigma^2 - \mathrm{d}x^{0^2}. \tag{3}$$

Hier ist R nur von x^0 abhängig. Für das Streckenelement $\mathrm{d}\sigma$ schreiben wir

$$\mathrm{d}\sigma^2 = \gamma_{ik}\,\mathrm{d}x^i\,\mathrm{d}x^k \quad (i,k = 1,2,3), \tag{4}$$

wo die γ_{ik} nur von den Raumkoordinaten x^1, x^2, x^3 abhängen. Die negative Determinante g der g_{ik} ist gleich $R^6\gamma$, wo γ die positive Determinante der γ_{ik} bedeutet. Die Gravitationsgleichungen benutzen wir in der einfacheren Form l. c. (50) und fügen der vollen Allgemeinheit halber auch noch die kosmologische Konstante λ hinzu. Dann ergibt sich

$$K_{ik} = \lambda g_{ik} + 6\,u_i u_k. \tag{5}$$

Um die u_λ-Werte einsetzen zu können, muß zuerst Gleichung (1) gelöst werden. Da Strömungen im Raume auszuschließen sind, ist

$$u_1 = u_2 = u_3 = 0, \tag{6}$$

woraus auch $u^1 = u^2 = u^3 = 0$ folgt. (1) reduziert sich demnach auf $\dfrac{\partial}{\partial x^0}(\sqrt{g}\,u_0) = 0$ und führt unmittelbar zu

$$u_0 = \frac{A}{\sqrt{g}} = \frac{A}{\sqrt{\gamma}\,R^3}. \tag{7}$$

Da $u_\lambda = \dfrac{\partial U}{\partial x^\lambda}$ ist, muß infolge (6) $\dfrac{A}{\sqrt{\gamma}}$ gleich sein einer nicht nur zeit-, sondern auch ortsunabhängigen Konstanten a, so daß $u_0 = a/R^3$ wird. Nun lauten die Gravitationsgleichungen:

$$K_{00} = -\lambda + \frac{6\,a^2}{R^6}, \tag{8}$$

$$K_{ik} = \lambda\,g_{ik} = \lambda\,R^2\gamma_{ik} \quad (i,k = 1,2,3). \tag{9}$$

Für K_{00} errechnet man den Ausdruck $-3\,R''/R$. In (9) drücken wir — genau dem Verfahren Heckmanns folgend — den vierdimensionalen verjüngten Krümmungstensor K_{ik} durch den dreidimensionalen ${}^{(3)}K_{ik}$ aus, der sich aus $\mathrm{d}\sigma^2$ ergibt und x^0 nicht enthält. Aus (9) wird dann

$${}^{(3)}K_{ik} + 2\,R'^2\gamma_{ik} + R\,R''\gamma_{ik} = \lambda\,R^2\,\gamma_{ik}. \tag{10}$$

Die Differentiationsstriche beziehen sich auf x^0. Ersichtlicherweise muß der ortsunabhängige Ausdruck $\lambda R^2 - 2\,R'^2 - R\,R''$ gleich $2\,c$, d. h. konstant sein. Aus der Gleichung ${}^{(3)}K_{ik} = 2\,c\,\gamma_{ik}$ folgt dann, daß c die

konstante Krümmung des dreidimensionalen Raumes ist. Das Vorzeichen von c bleibt frei. Das ist das wichtige Ergebnis Heckmanns.

Jetzt können die endgültigen Gravitationsgleichungen niedergeschrieben werden:

$$-3\frac{R''}{R} = -\lambda + \frac{6a^2}{R^6}, \tag{8'}$$

$$2c + 2R'^2 + RR'' - \lambda R^2 = 0. \tag{9'}$$

Dies sind zwei Gleichungen für die eine Funktion R, und es erscheint zunächst sehr fraglich, ob sie eine gemeinsame Lösung besitzen. Wo nicht, wäre unsere Hypothese hinfällig. Es ergibt sich aber die überraschende Tatsache, daß die Forderung der Verträglichkeit nur eine Integrationskonstante einschränkt. Die Integration von (8') führt zu

$$R'^2 = \frac{\lambda}{3}R^2 + \frac{a^2}{R^4} + C.$$

Dies und der Ausdruck von R'' aus (8') in (9') eingesetzt, ergibt völlige Identität, wenn $C = -c$ gesetzt wird. Die Konstanten λ, a und c bleiben frei wählbar.

Der durch die Theorie selbst festgelegte Energieimpuls steht also im vollen Einklang mit dem Weltbilde des sich dehnenden Raumes.

Interessant ist, die einzelnen Theorien zu vergleichen. Lemaître und Heckmann arbeiten mit den drei unbekannten Funktionen ϱ, p (Druck) und R. Da die Relativitätstheorie nur zwei Bestimmungsgleichungen liefert, sind sie gezwungen, hypothetisch noch eine dritte Zustandsgleichung zwischen ϱ und p zu konstruieren. Einstein und De Sitter vernachlässigen den Druck, haben also zwei Gleichungen für zwei Funktionen. In unserem Falle endlich liegen für eine Funktion zwei Gleichungen vor, die jedoch weitgehend verträglich sind.

Es wäre von hervorragendem Interesse, den Fall der Schwarzschildschen Flüssigkeitskugel, die in das u-Fluidum eingebettet ist, der Rechnung zu unterwerfen. Da in der Nähe ponderabler Körper Verdichtung stattfinden müßte, wäre vielleicht eine Erklärung gefunden für den durch Freundlich vertretenen größeren Wert der Lichtablenkung.

Vom Standpunkt unserer Theorie liegt kein Grund vor, für die sich ausbreitende Welt nach katastrophenfreien Lösungen zu suchen. Die Annahme des stationären Zustandes der Welt ist wahrscheinlich für ungeheuer lange Zeiträume eine sehr gute Annäherung an die Wirklichkeit, in voller Strenge aber sicher nicht statthaft. In diesem Zusammenhange wollen wir Umschau halten, ob nicht innere Änderungen der Materie Zuflüsse bedeuten zur kosmischen u-Energie.

Anzeichen dafür sind sehr spärlich, tauchen aber gerade in neuester Zeit auf. Ich denke an das Neutron und an das Paulische Neutrino. Wohl besagt unsere Theorie, daß auch im Bau des Elektrons die u_i eine Rolle spielen müssen, denn ohne dieselben gibt es keine Ladung. Stellt man sich aber auf den ablehnenden Standpunkt, so kann man frei wagen, ohne eine bündige Widerlegung befürchten zu müssen, die Energie des Elektrons als rein elektromagnetischen Ursprunges hinzustellen, sie also nur von den Potentialen φ_i herzuleiten. Ganz anders beim primitiven Neutron und Neutrino. Diese haben keine Ladung, sind auch nicht Strahlungsquanten (letzterem Umstande verdanken sie eben ihre begriffliche Existenz), ihre Energie stammt demnach sicher nicht von den φ_i-Potentialen her. Dann aber *muß* es noch eine Größe geben, durch die Korpuskelenergie konstruiert werden kann. Für diese Größe setzt die vorgeschlagene Feldtheorie den Gradienten u_i.

Da die Einfachheit des Neutrons heute noch fraglich ist, denken wir im folgenden nur an das Neutrino. Es handelt sich dann darum, ob die Quantelung der u-Energie zu Korpuskeln führt, die der Forderung: Ruhenergie kleiner als die des Elektrons, nach Fermi geradezu Null, entsprechen. Es kann leicht gezeigt werden, daß dies tatsächlich der Fall ist. Die Quantelung führen wir in der Minkowskischen Welt durch, in der gilt: $-c^2 \mathrm{d}s^2 = \mathrm{d}x^{1^2} + \mathrm{d}x^{2^2} + \mathrm{d}x^{3^2} - c^2 \mathrm{d}t^2$. Dann lautet die Feldgleichung (38) l. c. für $\varphi_i = 0$, $u_\varrho = \dfrac{\partial U}{\partial x^\varrho}$:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^{1^2}} + \frac{\partial^2 U}{\partial x^{2^2}} + \frac{\partial^2 U}{\partial x^{3^2}} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = 0. \tag{11}$$

Nach der ersten Gleichung (48) l. c. ($i = k = 0$) wird die Energiedichte

$$T_{00} = \frac{1}{\varkappa}\left[6\,u_0^2 + 3\,c^2\left(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 - \frac{1}{c^2}\,u_0^2\right)\right]$$

$$= \frac{3}{\varkappa}\,c^2\left(u_1^2 + u_2^2 + u_0^2 + \frac{u_0^2}{c^2}\right) \tag{12}$$

und die Energie

$$E = \int T_{00}\, dV. \tag{13}$$

Die Funktion U wird im Gültigkeitsbereich eines sehr großen Parallelepiped-Volumens in eine Fourier-Reihe entwickelt:

$$U = \sum_s K_s\,[q_s \cos(\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}) - Q_s \sin(\mathfrak{k}_s \mathfrak{r})]. \tag{14}$$

K_s ist Normierungsfaktor, die übrigen Bezeichnungen sind geläufig. Ebenso die Abkürzung

$$k_{s1}^2 + k_{s2}^2 + k_{s3}^2 = \frac{\nu_s^2}{c^2}. \tag{15}$$

Dann wird

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^{i2}} = -\sum_s K_s k_{si}^2 [q_s \cos(\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}) - Q_s \sin(\mathfrak{k}_s \mathfrak{r})], \tag{16}$$

$$-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = -\frac{1}{c^2}\sum_s K_s [\ddot{q}_s \cos(\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}) - \ddot{Q}_s \sin(\mathfrak{k}_s \mathfrak{r})]. \tag{17}$$

(11) wird befriedigt durch

$$\ddot{q}_s + \nu_s^2 q_s = 0, \quad \ddot{Q}_s + \nu_s^2 \ddot{Q}_s = 0. \tag{18}$$

Die Energie aber wird, wenn man $K_s = \sqrt{\frac{\varkappa}{3V}}$ setzt:

$$E = \sum_s \left[\left(\frac{\dot{q}_s^2}{2} + \frac{\nu_s^2 q_s^2}{2}\right) + \left(\frac{\dot{Q}_s^2}{2} + \frac{\nu_s^2 Q_s^2}{2}\right)\right]. \tag{19}$$

Man überzeugt sich durch Bildung der kanonischen Gleichungen

$$\frac{dq_s}{dt} = \frac{\partial E}{\partial \dot{q}_s}, \quad \frac{d\dot{q}_s}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial q_s}, \tag{20}$$

und ebensolche für Q_s, daß (19) die Hamiltonsche Funktion der Bewegung ist, denn die Gleichungen (20) sind mit den Feldgleichungen (18) identisch. Die Ausführung der Quantelung wird durch die Bemerkung erspart, daß (19) die Hamiltonsche Funktion des ebenen Oszillators mit der klassischen Kreisfrequenz ν_s darstellt, dessen Energie $n(\hbar \nu_s)$ ist.

Für die erste Impulskomponente erhält man

$$J_1 = \int T_{01}\, dV = 6 \int u_0 u_1\, dV = \sum_s k_{s1} (\dot{Q}_s q_s - \dot{q}_s Q_s), \tag{21}$$

wenn wieder $K_s = \sqrt{\frac{\varkappa}{3V}}$ gesetzt wird. Die partielle Resultante des Impulses wird daher

$$J_s = \frac{\nu_s}{c} (\dot{Q}_s q_s - \dot{q}_s Q_s). \tag{22}$$

Der Klammerausdruck bedeutet das Impulsmoment des Oszillators, für das $n\hbar$ zu schreiben ist. Der partielle Impuls nimmt dann die Form $n \frac{\hbar \nu_s}{c}$ an.

Die *U*-Welle stellt sich also als Trägerin konzentrierter Energiequanten dar, die sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegen. Ihre Ruhmasse ist der Fermischen Annahme entsprechend Null. An einer Energiebilanz beanspruchen sie ihren Anteil. Da aber Geschehnisse außerhalb des Kernes sehr wohl ohne sie erklärt werden können, hat es den Anschein, daß sie nur frei werden, wenn die innere Struktur der Materie Veränderungen erleidet. Für die obere Grenze ihres Energiegehaltes liegt noch kein Anhaltspunkt vor. Infolge ihrer Neutralität müssen sie ein sehr großes Durchdringungsvermögen besitzen. In diesem Sinne könnten sie mit der Höhenstrahlung in Verbindung gebracht werden.

Es scheint mir, als ob die zwei Skizzen dafür sprechen würden, daß die Theorie nicht an der Wirklichkeit vorbeigeht.

Budapest, am 13. Mai 1934.

Über Herstellung von Kupferpulvern mit einer Hochvakuum-Fräsapparatur und über Adsorption von Gasen an diesen Pulvern.

Von **F. Durau** und **H. Franßen** in Münster i. Westf.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1934.)

Beim Zersägen von Metallen zu Adsorptionspulvern unter Stickstoff macht man die Annahme, daß Stickstoff rein adsorbiert wird und sich deshalb durch bloßes Evakuieren schon bei Zimmertemperatur von der Oberfläche entfernen läßt. Um diese Voraussetzung auf ihre Richtigkeit zu prüfen und festzustellen, ob dieses Verfahren eine einwandfreie Oberfläche liefert, wird eine Fräsapparatur, die gleichzeitig als Adsorptionsgefäß einer Apparatur für Adsorptionsmessungen bei vollständiger Vermeidung von Fett- und Quecksilberdämpfen verwandt wird, beschrieben, mit der ein Kupferpulver unter fortwährendem Evakuieren erzeugt wurde. Die Messungen sprechen für die Richtigkeit der Annahme. Bei Drucken unterhalb 1 mm Hg ist die Adsorption der Gase N_2, H_2, C_2H_6, C_2H_4 und CO so gering, daß sie bei der Versuchstemperatur von 20° nicht beobachtet werden konnte, während bei O_2 und CO_2 eine Chemosorption gefunden wurde.

Bei der Untersuchung katalytischer Vorgänge zwischen Gasen an Metallen werden meistens reduzierte und ausgefällte Metallpulver verwandt. Da die Adsorption der Gase bei der Katalyse eine wichtige Rolle spielt, ist es zu verstehen, daß derartige Metallpulver auch für die Erforschung der Adsorption selbst benutzt worden sind. Es ist bereits an anderer Stelle[1]) dargelegt worden, aus welchen Gründen reduzierte und ausgefällte Metallpulver keine geeigneten Adsorbentien sind. Deshalb wurden in den zitierten Untersuchungen als Adsorbentien chemisch einheitliche und reine Stoffe benutzt, die durch Schmelzen im Hochvakuum entgast wurden, damit die gelösten Gase das Adsorptionsvermögen des reinen Stoffes nicht ändern, zur Oberfläche wandern und entweder in den Gasraum abgegeben werden oder die Oberfläche absättigen. Um zu vermeiden, daß die Oberflächenbeschaffenheit bei der Herstellung des Adsorptionspulvers an der Luft durch Chemosorption mit Bestandteilen der Luft — das Stattfinden derartiger Vorgänge bei Zimmertemperatur mit den Gasen O_2, CO_2 und H_2O wurde durch das Experiment nachgewiesen — geändert wurde, wurde das Pulver durch Zersägen unter Stickstoff erzeugt. Dieses Verfahren ist nur dann einwandfrei, wenn der rein adsorbierte Stickstoff durch bloßes Evakuieren bei Zimmertemperatur von der Oberfläche des Metallpulvers

[1]) F. Durau u. C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys. (5) **12**, 927, 1932; F. Durau u. A. Raters, wird demnächst veröffentlicht.

entfernt werden kann. Es ist aber möglich, daß die Oberfläche der unter Stickstoff erzeugten Metallpulver sich mit einer Stickstoffschicht bedeckt, die auf keine Weise oder nicht vollständig von der Oberfläche entfernt werden kann, so daß die Adsorption nicht an einem reinen Adsorbens, sondern an einem mit Stickstoff bedeckten Metall untersucht wird. Damit das Zersägen eine einwandfreie Oberfläche liefert, muß weiter angenommen werden, daß zwischen Stickstoff und dem Metall trotz der Erwärmung beim Zersägen keine chemische Reaktion eintritt.

Man kann diese beiden Annahmen auf ihre Richtigkeit prüfen, wenn man das Metallpulver im Hochvakuum erzeugt und anschließend feststellt, ob Stickstoff von dem Pulver reversibel adsorbiert wird. Überzeugender und der von F. Durau und C. H. Teckentrup benutzten Herstellungsweise entsprechender ist ein zweites Verfahren: Das Metallpulver wird unter Stickstoff von bekanntem Druck erzeugt, so daß die Adsorption dieses Gases an einer mit keinem Fremdgas in Berührung gekommenen und jungfräulichen Oberfläche — die Adsorption findet im Augenblick der Erzeugung der Oberfläche statt — untersucht wird. Stellt man noch fest, daß die eingeleitete Stickstoffmenge vollständig abgepumpt werden kann, Stickstoff demnach reversibel gebunden wird, so ist eine reine Adsorption vorhanden. Um diese Versuche einwandfrei zu gestalten, müssen Fett- und Quecksilberdämpfe vermieden werden, um eine Bedeckung der Oberfläche mit ihnen zu vermeiden. Bei Metalladsorbentien kann der Einfluß der Quecksilberdämpfe auf die Adsorption stark zur Geltung[1]) kommen.

Die Lösung des Problems, Metalloberflächen[2]) im Hochvakuum zu erzeugen oder die reine Adsorption eines Gases an einem in diesem Gase hergestellten Metallpulver nachzuweisen, könnte für die Erforschung der Katalyse von Wert sein. Es wäre dann möglich zu entscheiden, ob Metalle an sich einen Vorgang katalysieren können. Diese Messungen werden zwar an einer Oberfläche ausgeführt werden, die nur aus Atomen des Metalls besteht; jedoch werden die durch Zersägen oder Fräsen erzeugten Oberflächen mit verletzten Stellen übersät sein. Eine einheitliche Oberfläche herzustellen wird schon deshalb auf Schwierigkeiten stoßen, weil infolge der Kohäsionskräfte, die in der Oberflächenschicht nach innen und seitlich wirken, außer der Kontraktion der Oberfläche Spannungen auftreten,

---

[1]) R. N. Pease, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1196, 2296, 1923; R. N. Pease u. S. Stewart, ebenda **47**, 1235, 1925. — [2]) Über die Herstellung einwandfreier Salzoberflächen haben F. Durau u. A. Horn, Naturwissensch. **21**, 528, 1933, berichtet.

die zu Spaltbildungen in der Oberflächenschicht führen können. Die reinen Metalloberflächen können weiter in systematischer Weise physikalischen und chemischen Veränderungen unterworfen werden, um an diesen Oberflächen, deren absichtliche Veränderungen übersehen werden können, Fragen der Katalyse zu untersuchen. Die Herstellung von katalytisch aktiven Oberflächen kann von einer reinen Oberfläche aus verfolgt werden, während die übliche Herstellung von Metallkatalysatoren Oberflächen von unübersichtlicher schwer zu erforschender Beschaffenheit ergibt.

In der vorliegenden Abhandlung, die ein Auszug aus der Dissertation des einen von uns (Franßen) ist, die der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster vorgelegt worden ist, wird die Konstruktion einer Fräsapparatur beschrieben, mit der im Hochvakuum Kupferpulver erzeugt wurden. Weiter sind an einem so hergestellten Adsorbens die Adsorption und Chemosorption einer Reihe von Gasen untersucht worden.

Beschreibung der Versuchsapparatur. Die Versuchsapparatur bestand aus der in Fig. 1 dargestellten Fräsapparatur mit dem in Fig. 1a ab-

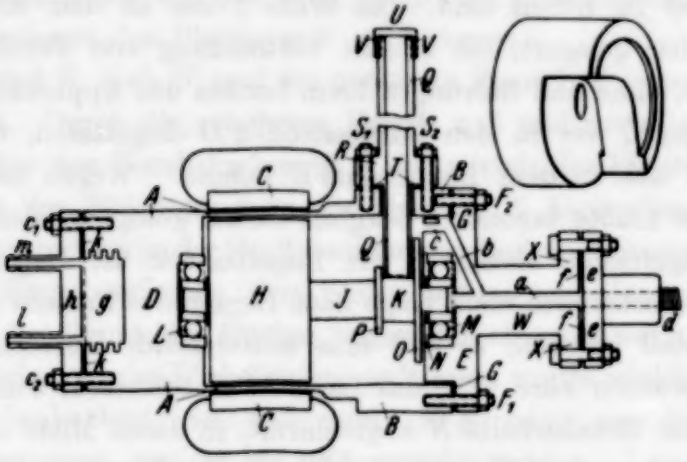


Fig. 1. Hochvakuum-Fräsapparatur.

gebildeten Füllblock, der in Fig. 2 gezeichneten Meßvorrichtung und dem in Fig. 3 wiedergegebenen Schaltschema für das Pirani-Manometer.

Aus einem Vierkantmessingblock vom Querschnitt $120 \cdot 120\ mm^2$ und einer Länge von 185 mm wurde eine zylindrische Büchse A von 91,5 mm äußerem Durchmesser und 135 mm Länge ausgedreht, so daß auf eine Länge von 50 mm der Messingblock vierkantig stehen blieb (mit B bezeichnet). Die Büchse hatte bei einer Länge von 130 mm innen einen Durchmesser von 88,5 mm, so daß die Wandstärke der Büchse auf der dem Drehstromstator C gegenüberliegenden Strecke 1,5 mm betrug. Die

Büchse A paßte genau in das Gehäuse C eines Drehstrommotors von $^1/_4$ PS Leistung. Der Boden D der Büchse war 25 mm stark, während das offene Ende durch einen Eisendeckel E, der mittels der in den Vierkantmessingblock eingelassenen Schrauben $F_1, F_2, F_3, \ldots$ unter Zwischenlegen des Bleiringes G hochvakuumdicht aufgeflanscht war, verschlossen wurde. Im Innern der so allseits verschlossenen Büchse befand sich ein Kurzschlußanker H aus massivem Eisen, der mit sehr geringem Spielraum (einige $^1/_{10}$ mm) in die Büchse hineinpaßte. Von einem Einlegen von Kupferstäben in den Anker wurde abgesehen, um eine langsame und dauernde Gasabgabe durch die Verunreinigungen und Hohlräume, die beim Einsetzen der Kupferstäbe in den Anker hineingelangten bzw. gebildet wurden, zu vermeiden. Auf derselben Achse I mit dem Anker H war ein Fräser K aus naturhartem Stahl aufgeschraubt, wobei durch geeignet angebrachte Bohrungen ein leichtes Evakuieren der Schraubengänge möglich war. Verwendet wurde nach einigen orientierenden Versuchen ein Fräser mit 24 Zähnen und 20 mm Durchmesser. Vorteilhafter ist es, den Fräser aus mehreren Schlitzfräsern zusammenzustellen, wie sie im Handel zu haben sind. Die Welle I war in den Kugellagern L und M drehbar gelagert, die zwecks Vermeidung von Fettdämpfen ungefettet liefen, ohne daß Störungen beim Laufen der Apparatur auftraten. Das Kugellager L war in den Büchsenboden D eingelassen, während das Kugellager M sich in dem Eisendeckel E befand. Wegen der Fettlosigkeit der Lager mußte besondere Sorgfalt darauf gelegt werden, daß keine Späne des abgefrästen Metalls in die Kugelbahnen der Lager gelangten. Dies hätte wahrscheinlich nicht lange nach Beginn des Fräsens zu Betriebsstörungen Anlaß gegeben, so daß eine ausreichende Pulvermenge nicht herzustellen gewesen wäre. Um das Lager M zu schützen, wurde es durch eine vorgesetzte Metallscheibe N abgeschirmt, in deren Mitte die Bohrung gerade so groß war, daß die Achse hindurchtreten konnte. Weiter wurden zu beiden Seiten des Fräsers K die Metallscheiben O und P angebracht, so daß die abgefrästen Späne zentrifugal nach außen geschleudert wurden und so nicht an die Achse oder gar in die Lager gelangen konnten. Das im Büchsenboden D befindliche Lager L war schon durch die größere Entfernung besser geschützt und dazu durch den Anker H von dem Fräsraum getrennt. Um zu vermeiden, daß Späne in den kleinen Spielraum zwischen Anker und Büchsenwand eindrangen und dadurch den Versuch zum Scheitern brachten, wurde der in Fig. 1a perspektivisch gezeichnete Füllblock, der schließend in die Büchse paßte, eingesetzt. Seine Form wurde so gewählt, daß der tote Raum in der Büchse verkleinert wurde,

da es unmöglich ist, den Raum über dem Fräser mit Metallpulver auszufüllen. Bei einem kleinen toten Raum ist die Meßgenauigkeit größer, da dann die Bindung schon geringer Gasmengen eine meßbarere Druckänderung verursacht, Aus diesem Grunde wurde die Herstellung des Pulvers durch Fräsen vorgenommen, da beim Zersägen eines Metalls[1]) ein größerer Arbeitsraum erforderlich und damit ein großes totes Volumen verbunden ist.

Die obere Seite des vierkantig gebliebenen Teiles der Büchse und der Füllblock wurden radial durchbohrt. In diese Bohrungen wurde das Führungsrohr Q bis dicht an den Fräser K hineingesteckt und mittels des Flansches R und der Schrauben $S_1, S_2, \ldots$ unter Zwischenlegen des Bleiringes T hochvakuumdicht auf der oberen Seite des vierkantig gebliebenen Teiles aufgeschraubt. Im Innern dieses Rohres befand sich die abzufräsende Metallstange mit einem Durchmesser von etwa 12 mm; die Stange war mit einem geringen Spielraum in dem Rohre beweglich. Welche Schlüsse über die Größenverhältnisse der abzufräsenden Stange aus den Versuchen gezogen werden können, wird weiter unten berichtet. An seinem oberen Ende war das Rohr durch eine aufgeschraubte Kappe U unter Zwischenlegen des Bleiringes V verschlossen.

Metalldeckel E, Hals W und der genormte Flansch X waren aus einem Stück gedreht. Durch die gebohrten Kanäle a, b und c wurde das Innere der Büchse über den Tombakschlauch d, der mittels des Flansches e unter Zwischenlegen des Bleiringes f an den Flansch X hochvakuumdicht angeschlossen war, mit der in der Fig. 2 gezeichneten Meßvorrichtung verbunden.

Da der Raum zwischen den Statorblechen und dem Kurzschlußanker wegen der Wand der Büchse ungewöhnlich groß war und dazu in der Messingbüchse starke Wirbelströme auftraten, wurde reichliche Wärmeentwicklung beobachtet, so daß nach 10 Minuten ununterbrochenem Betrieb Temperaturen von 80 bis 100° erreicht wurden. Um dies zu verhindern, wurde in den Büchsenboden eine Kühlkammer g von der aus der Zeichnung ersichtlichen Form eingedreht und durch den Metallflansch h, der mittels der in den Büchsenboden eingelassenen Schraube $i_1, i_2, \ldots$ unter Zwischenlegen des Gummiringes k angesetzt wurde, verschlossen. Die Röhrchen l und m dienten als Zu- und Abfluß für das Kühlwasser. Außerdem wurde mit Hilfe eines Föhnventilators ein kalter Luftstrom gegen die Büchse und den gleichfalls warm werdenden Stator geblasen[2]).

[1]) F. Durau u. C. H. Teckentrup, l. c. — [2]) Der bis hier beschriebene Teil der Apparatur wurde von Herrn Mechanikermeister Konrad Hase, Oberhausen/Rhld., Friedrich Karl-Straße 107, hergestellt.

Durch den Tombakschlauch d wurde die Hochvakuumfräsapparatur mit der in Fig. 2 gezeichneten Meßvorrichtung verbunden. Ebenso wie die Hochvakuumfräsapparatur konnte sie, wie auch die Ventile, bequem auseinandergenommen und leicht und einwandfrei gereinigt werden. Sie bestand aus dem 240 mm langen, 80 mm breiten und 30 mm hohen Messingquader A, auf dessen obere Seite die hochvakuumdichten Ventile B und C unter Zwischenlegen der Bleidichtungen D und E und auf dessen unterer Seite die Flansche F und G mit den Tombakschläuchen H und I und das Pirani-Manometer K unter Verwendung der Bleiringe L, M, N als Dichtung mit Hilfe der Schrauben $O_1, \ldots, O_5 \ldots, O_9 \ldots, O_{13} \ldots, O_{17} \ldots, O_{21} \ldots$, die durch Durchbohrungen in dem Messingquader A hindurchgeführt wurden, aufgeflanscht sind. Vorteilhafter ist es, die Schrauben zu beiden Seiten in den Messingquader einzudrehen, so daß die Ventile B und C, der Flansch F und das Pirani-Manometer K unabhängig voneinander angesetzt werden können[1]). Wie die Fräsapparatur, das Pirani-Manometer und die Diffusionspumpe bzw. das Gasometer zum Einleiten von Gasen durch die Ventile B und C mittels der Kanäle P, Q, R und S miteinander verbunden und gegenseitig abgeschlossen werden können, ist aus der Zeichnung ersichtlich. Verwandt wurde das erste der früher beschriebenen Ventile [Fig. 1 der zitierten Abhandlung[1]), in der die Konstruktion eingehend beschrieben ist]. Die an dem Metallstab T sitzende Kugel U wird durch die Knebelschraube V gegen die in den Messingquader A durch eine gleich große Kugel hineingepreßte Kugelkalotte W angedrückt, wobei der Federungskörper X[2]) zusammengestaucht wird.

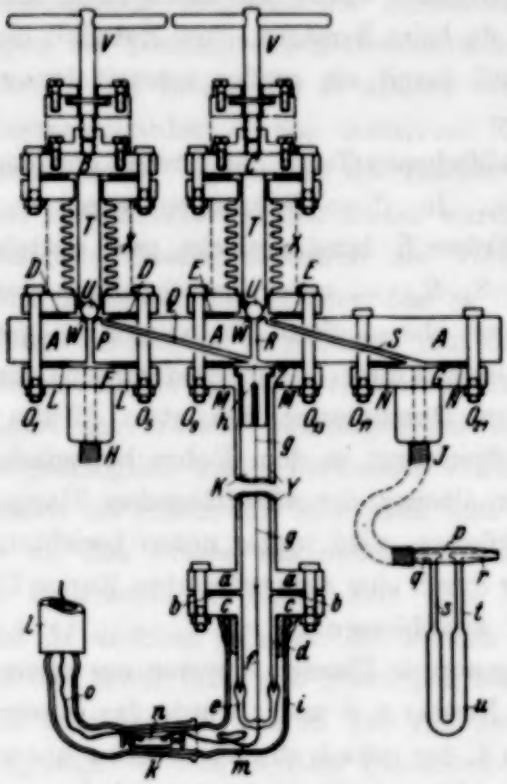


Fig. 2. Meßvorrichtung.

---

[1]) F. Durau, ZS. f. Phys. **89**, 144, 1934. — [2]) Die Federungskörper und Tombakschläuche wurden von den Berlin-Karlsruher Industriewerken, Karlsruhe (Baden) bezogen.

Das Pirani-Manometer[1]) K bestand aus dem 700 mm langen Messingrohr Y, auf dessen Ende die Flansche Z und a aufgelötet waren. Während der Flansch Z unter Zwischenlegen des Bleiringes M mittels der Schrauben $O_9 \ldots$, $O_{13} \ldots$ hochvakuumdicht an den Messingquader A angesetzt war, wurde an den Flansch a unter Verwendung des Bleiringes b als Dichtung eine Isolationskappe angeschraubt, die aus dem Flansch c, dem mit Silberlot eingesetzten Kupferrohr d und der an das Kupferrohr angeschmolzenen Glaskappe e mit dem eingeschmolzenen starken Platindraht f bestand. In der Achse des Messingrohres Y war ein Platinfaden g von 0,08 mm Durchmesser ausgespannt, der mit einem Ende an den Platindraht f der Glaskappe angeschweißt war und dessen anderes Ende mittels einer Hülse h, die genau in das Rohr hineinpaßte und in deren Deckel eine Öffnung eingedreht war, zentral befestigt wurde. Da die Meßvorrichtung und die Fräsapparatur zwecks Konstanthaltung der Temperatur in eine mit Wasser gefüllte Wanne gelegt wurden, mußte, um durch das Wasser einen Kurzschluß zu vermeiden, die Stromzuführung zu dem durch die Glaskappe isolierten Platindraht f isoliert werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß auf das Kupferrohr d mit Picein die Glashaube i aufgekittet war, die an ihrem anderen Ende einen Normalschliff trug, der mittels des Gegenschliffes k zu dem Druckschlauch l führte. Aus der Zeichnung ist ersichtlich, wie die an den Platindraht f angelötete Kupferlitze m mittels der Klemmschraube n sich in die Kupferlitze o fortsetzte und isoliert nach außen geführt wurde. Um auch die Isolationskappe ausheizen zu können, ist es vorteilhafter, das Picein durch Aufflanschen einer der Isolationskappe ähnlich konstruierten Vorrichtung zu vermeiden.

Diese Apparatur war hochvakuumdicht. Ferner war es möglich, sie bei mittleren Temperaturen auszuheizen, bei denen die Bleidichtungen und Lötstellen keinen Schaden erlitten. Durch Anwendung von Aluminium- und Silberringen als Dichtungen[2]) und von Silberlot zum Anlöten können höhere Temperaturen zum Ausheizen benutzt werden. Wurde in die Apparatur ein Stickstoffdruck von etwa $^1/_{10}$ mm Hg eingeleitet, so blieb er selbst nach Verlauf mehrerer Tage in sehr großer Annäherung konstant, so daß die Gasabgabe durch die Wände vernachlässigt werden konnte. An keiner Stelle der Versuchsapparatur ist Fett benutzt worden, ebenso sind die Drucke ohne Verwendung von Quecksilber mit dem Pirani-Manometer gemessen worden. Um auch die Fett- und Quecksilberdämpfe, die aus der Zuleitung zum Mc Leod und zur Diffusionspumpe in die Apparatur

[1]) M. v. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 686, 1906. — [2]) F. Durau, ZS. f. Phys. **89**, 148, 1934.

gelangen konnten, zu vermeiden, wurden sie in der mit flüssiger Luft gekühlten Quecksilberfalle ausgefroren. Diese bestand aus dem an den Tombakschlauch angelöteten Metallschliff p, in dessen beide Seiten die Kanäle q und r eingebohrt und die über die engen Kupferrohre s und t und das weite Kupferrohr u miteinander verbunden waren.

Bestimmung der Volumina der Versuchsapparatur. Die Adsorptionsmessungen und die Bestimmung der Volumina der Versuchsapparatur erfolgten bei 20°. Eine gute Temperaturkonstanz, die auch schon wegen der Verwendung eines Pirani-Manometers unbedingt erforderlich war, wurde dadurch erreicht, daß Fräsapparatur und Meßvorrichtung sich vollständig in einer mit Wasser gefüllten Wanne befanden. Zwecks Vermeidung von Volumenänderungen wurde der Tombakschlauch, der Fräsapparatur und Meßvorrichtung verband, stets in ein und derselben Lage festgehalten. Änderungen des Atmosphärendruckes hatten keine meßbare Änderung in Volumen des Tombakschlauches und der Federungskörper durch Zusammenpressen oder Ausdehnen zur Folge, da die Angaben des Pirani-Manometers dieselben blieben, wenn ein eingestellter Druck im Verlauf mehrerer Tage, in denen der Atmosphärendruck sich änderte, wiederholt gemessen wurde. Wie der eine von uns mit Herrn Tschoepe berichten wird, ändert sich das Volumen der Federungskörper in Drillingsausführung bei schließender Stellung der Ventile praktisch nicht, selbst wenn der Druck innerhalb der Federungskörper einmal Null ist und dann eine Atmosphäre beträgt. Da bei den Messungen Volumenänderungen durch Öffnen und Schließen der Ventile vermieden wurden, indem die Ventile nach Ausgleich des Druckes vor der Messung langsam geschlossen wurden, so sind das Volumen der Fräsapparatur wie auch das der Meßvorrichtung als völlig konstant anzusehen. Diese beiden Volumina wurden mit einer Apparatur bestimmt, die der eine von uns mit Herrn Reckers beschreiben wird. Die Methode beruht darauf, daß die in das zu bestimmende Volumen eingeleitete Gasmenge von bekanntem Druck mit Hilfe einer Diffusionspumpe und Geißlerpumpe in eine Meßbürette gebracht, dort gemessen und aus der Gasmenge das Volumen berechnet wird. Das Volumen der Meßvorrichtung wurde zu 122,07 ccm, das der Fräsapparatur zu 249,35 ccm gefunden.

Druckmessungen. Das weiter oben beschriebene Pirani-Manometer, das sich in einer mit Wasser gefüllten Wanne befand, dessen Temperatur genau eingehalten wurde, um reproduzierbare Werte zu bekommen, wurde als der Widerstand A der in Fig. 3 gezeichneten Wheatstoneschen Brücke verwandt, während der Widerstand B einen konstanten Wert

besaß. Durch eine Kohlrauschsche Walze E wurde das Verhältnis der Widerstände C und D so geändert, daß das Galvanometer F stromlos blieb. Die Stellung an der Walze wurde abgelesen. Die Spannung wurde mit Hilfe des Widerstandes G auf den am Voltmeter H ablesbaren konstanten Wert eingestellt. Die Eichung des Pirani-Manometers geschah mit einem abgekürzten Mc Leod, das in einem von F. Durau und V. Schratz[1]) beschriebenen Thermostaten stand. Um den Einfluß der Fett- und Quecksilberdämpfe zu vermeiden, wurden sie mit der in Fig. 2 gezeichneten Falle u ausgefroren.

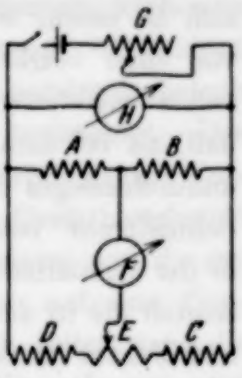


Fig. 3.

Entgasung des Kupfers durch Schmelzen im Hochvakuum. Das von der Firma Kahlbaum bezogene „gekörnte Elektrolytkupfer für analytische Zwecke" wurde nach sorgfältiger Entfernung der ölartigen Verunreinigungen[2]) mit Benzin, Äthyl- und Methylalkohol in vorher bei 1200° entgasten Porzellanrohren von 12 mm lichtem Durchmesser, die sich in einem weiten Porzellanrohr befanden, im Hochvakuum unter beständigem Abpumpen der freiwerdenden Gase mit einer früher beschriebenen Versuchsapparatur[3]) bei 1200° entgast, wobei einmal die bis zum Schmelzpunkt abgegebenen Gase und anschließend daran die oberhalb des Schmelzpunktes freiwerdenden aufgefangen wurden.

Tabelle 1.

Vers.-Nr.	Temperaturbereich	Gasmenge ccm	Kontraktion	Gasanalyse					H_2O g
				CO_2	O_2	CO	H_2	Rest	
I	bis 1080°	26,4	8 %	64 %	2 %	6 %	12 %	8 %	0,3235
	1080—1200°	12,0	25 %	67 %	2 %	—	—	6 %	
II	bis 1080°	17,7	14 %	66 %	—	14 %	—	6 %	0,1910
	1080—1200°	5,2	35 %	57 %	verunglückt				
III	bis 1080°	19,7	13 %	70 %	—	8 %	—	9 %	0,1653
	1080—1200°	6,3	13 %	82 %	2 %	—	—	3 %	

Nach den in Tabelle 1 angegebenen Analysen der freigewordenen Gase wurde außer kleinen Mengen von CO, O_2 und Stickstoff als Restgas vor allem CO_2 abgegeben. Ebenso ist die Kontraktion beachtenswert, falls das aufgefangene Gas aus der trockenen in die feuchte Meßbürette übergeleitet wird. Es läßt sich schwer entscheiden, ob und in welchem

[1]) F. Durau u. V. Schratz, ZS. f. phys. Chem. (A) **159**, 116, 1932. — [2]) F. Durau u. A. Raters, erscheint demnächst. — [3]) F. Durau, Ann. d. Phys. **87**, 307, 1928.

Maße die Gase aus dem Kupfer herrühren, durch eine etwaige Reaktion zwischen Kupfer und den Schmelzrohrwandungen bedingt sind oder aus den Porzellanrohren selbst stammen, da die eigentlichen Schmelzrohre sich in einem weiteren Porzellanrohr befanden, so daß die Gasabgabe von einer beträchtlichen Wandoberfläche aus erfolgte. Daß die beiden zuletzt genannten Faktoren zur Gasabgabe beitragen, geht daraus hervor, daß, als bei dem in Tabelle 1 als I bezeichneten Schmelzversuch ein gasundurchlässiges Schmelzrohr, das sich in einem größeren vakuumdichten Schmelzrohr befand, verwandt wurde, die geschmolzene Kupferstange in der Grenzfläche Kupfer—Schmelzrohr große Blasen aufwies. Dagegen zeigten die in den porösen Rohren aus der Masse Q 39/106 der Porzellanmanufaktur Meißen geschmolzenen Kupferstangen eine zusammenhängende Struktur auf. Wie die im Versuch I der Tabelle 1 gefundene Wasserstoffmenge zu deuten ist, lassen wir offen. Durch stundenlanges Entgasen des geschmolzenen Metalles sollte ein möglichst gasarmes Kupfer hergestellt werden.

Versuchsergebnisse. Die in der Einleitung erwähnten Aufgaben bestanden darin, aus dem im Hochvakuum geschmolzenen Kupfer einmal ein Pulver im Hochvakuum zu erzeugen und an ihm Adsorptionsmessungen vorzunehmen, oder das Kupfer unter einem geringen bestimmten Stickstoffdruck herzustellen, so daß die Adsorption des Stickstoffs im Augenblick der Erzeugung der Oberfläche gemessen wird, worauf anschließend gleichfalls die Adsorptionsisothermen anderer Gase aufgenommen werden können. Jedes dieser beiden Verfahren gestattet, die Adsorption an Oberflächen zu untersuchen, die mit keinem Gas in Berührung gekommen sind, während man bisher die Annahme machen mußte, daß man durch Erhitzen und Evakuieren eine gasfreie Oberfläche erhalten könne, wobei man beim Erhitzen noch außerdem Änderungen in der Oberflächenbeschaffenheit zu erwarten hat.

Herstellung des Kupfers unter einem geringen Stickstoffdruck. Stellt man das Kupferpulver unter einem geeigneten geringen Stickstoffdruck her, so liegt eine reine Adsorption vor, falls die eingeleitete Gasmenge bei Zimmertemperatur vollständig wieder abgepumpt werden kann, während wir eine Chemosorption zwischen Stickstoff und Kupfer vor uns haben, wenn nur ein Teil der eingeleiteten Gasmengen zurückerhalten wird; im letzten Falle wird der Druck infolge der meistens allmählichen Gasaufnahme mit der Zeit abnehmen. Nachdem die in den Fig. 1 und 2 beschriebene Versuchsapparatur sorgfältig und längere Zeit ausgeheizt worden war, wurde ein Stickstoffdruck von $^1/_{10}$ mm Hg eingeleitet, wobei Fett- und Quecksilberdämpfe durch Ausfrieren mit flüssiger Luft ferngehalten

wurden und nach Schließen des Ventils *C* der Fig. 2 gefräst, während das Ventil *B* offenblieb. Dabei zeigte sich eine Druckzunahme im Innern der Apparatur, woraus zunächst der Schluß gezogen wurde, daß das Ausheizen nicht lange genug stattgefunden habe. Nach erneutem Ausheizen wurde die Fräsapparatur leerlaufen gelassen, indem sie um 90° gekippt wurde, so daß die Kupferstange nicht auf dem Fräser aufstand; jedoch auch bei dieser Arbeitsweise wurde eine Druckzunahme beobachtet. Das gleiche Ergebnis lieferten weitere nach vorhergehendem Erhitzen und Entgasen angestellte Versuche. Deshalb wurde der nur aus Eisen bestehende Anker mehrere Stunden im Hochvakuum bei 450° ausgeheizt und die gesamte Apparatur nach seinem Einbau unter Evakuieren auf eine Temperatur von 160 bis 170° gebracht. Auch jetzt zeigte sich, selbst wenn die Fräsapparatur leerlief, eine Gasabgabe. Wurde die Versuchsapparatur anschließend evakuiert, mit einem geeigneten Stickstoffdruck gefüllt und mit einer Bunsenflamme absichtlich auf eine höhere Temperatur erhitzt, wobei dazu nicht gekühlt wurde, so blieb die Gasabgabe um eine Größenordnung kleiner als bei dem anschließenden Leerlaufenlassen der Fräsapparatur, wobei der Versuch noch so durchgeführt wurde, daß die Fräsapparatur nur 5 Minuten in Betrieb blieb, worauf dann eine Pause von 10 Minuten bis zum beinahe vollständigen Erkalten eingelegt wurde. Es muß dahingestellt werden, wie die Gasabgabe selbst beim Leerversuch zustandekommt. Von einer weiteren Untersuchung dieser Erscheinung mußte abgesehen werden, da die Versuchsapparatur zum Teil oder vollständig aus vakuumgeschmolzenen und gasfreien Metallen herzustellen wäre. Deshalb mußte von der Ausführung dieses grundlegenden Versuches[1]), die Absorption an einer jungfräulichen und mit keinem Gase in Berührung gekommenen Oberfläche im Augenblick ihrer Erzeugung zu untersuchen, abgesehen werden, da nicht einmal für die Anschaffung eines Ankers aus vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen Mittel zur Verfügung standen. Es soll jedoch betont werden, daß in konstruktiver Hinsicht alle Schwierigkeiten behoben sind.

Herstellung des Kupferpulvers unter fortwährendem Abpumpen der freiwerdenden Gase. Wegen der nicht erwarteten Gasabgabe beim Drehen des Ankers im Magnetfelde wurde nunmehr die Aufgabe in Angriff genommen, das Adsorptionspulver in einem möglichst guten Vakuum zu erzeugen. Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche wiesen darauf hin, daß die Menge der freiwerdenden Gase sehr gering war, so daß die Möglichkeit bestand, sie durch dauerndes Evakuieren beim Fräsen aus

[1]) Bei Salzen ist die Ausführung eines derartigen Versuchs gelungen. Vgl. F. Durau u. A. Horn, l. c.

der Fräsapparatur sofort wegzuschaffen. Weiter wurde jedesmal nur kurze Zeit gefräst und darauf längere Zeit unterbrochen, so daß sich die Teile der Apparatur nicht zu stark erwärmten und sich sofort wieder abkühlten und die freiwerdenden Gase in der Fräspause entfernt werden konnten, so daß bei dem nachfolgenden Fräsen die Gase aus den Metallteilen in einem hochvakuierten Raum zur Pumpe hin entwichen. Dazu wurde noch die Ausfrierfalle mit flüssiger Luft gekühlt.

Beim Fräsen tanzte die Kupferstange auf dem schnell rotierenden Fräser und drehte sich dabei um ihre Längsachse, so daß die Späne immer in einer anderen Richtung abgenommen wurden. Dadurch wurde erreicht, daß die untere Fläche der Stange immer glatt blieb und kein Grat sich ausbildete. Als bei einem Versuch eine zu kurze Stange benutzt wurde, klemmte sie sich am Schluß des Fräsversuches, da sie sich wegen ihrer zu geringen Länge im Führungsrohr Q der Fig. 2 ein wenig neigen konnte und die tanzende Bewegung so verhindert wurde. Die Stange höhlte sich aus, wobei sich ein Grad bildete, so daß sie sich schließlich festklemmte und das Fräsen unterbrochen wurde. Zum Glück befand sich lose über der Kupferstange eine Eisenstange, die zum Messen der Länge und zum Beschweren der Kupferstange diente und die mit einer Magnetspule gehoben oder gesenkt werden konnte, wobei es möglich war, einen zusätzlichen Druck auf die Kupferstange auszuüben. Mit ihrer Hilfe konnte die Kupferstange bei entsprechender Verwendung der Magnetspule freigestoßen werden. Hatte sich die Kupferstange sehr stark festgesetzt, so wurde sie dadurch freigemacht, daß durch Umpolen des Stators ein Rückwärtslaufen des Ankers und Fräsers bewirkt wurde, so daß die Kupferstange gleichfalls frei wurde. Bei einer genügend langen Stange fallen diese Schwierigkeiten fort.

Versuchsführung. Mit Hilfe der in den Fig. 1, 2 und 3 gezeichneten Apparatur lassen sich Adsorptionsmessungen nach der volumenometrischen Methode ausführen. Nach einem gründlichen Evakuieren der Versuchsapparatur, wobei bei den Blindversuchen die gesamte Apparatur, bei den Adsorptionsmessungen nur die Meßvorrichtung mehrmals mit dem zur Verwendung kommenden Gas ausgespült wurde, wurde bei geschlossenem Ventil B durch das Ventil C der Fig. 2 eine geeignete Gasmenge eingeleitet und festgestellt, daß sich die Einstellung an der Kohlrauschschen Walze nach 2 bis 3 Minuten nicht mehr änderte, so daß der Schluß gezogen werden konnte, daß keine zeitliche Aufnahme der hier untersuchten Gase durch die Metallwände und den Platindraht, mithin keine Chemosorption stattfand. Um fehlerhafte Druckmessungen infolge eines schlechten Kontaktes zu vermeiden, wurde die Einstellung an der Walze wiederholt vorgenommen.

Ergab sich Konstanz in der Einstellung an der Walze, so wurde das Ventil *C* der Fig. 2 langsam geschlossen und die Druckablesung am Pirani-Manometer und am Mc Leod zur Aufstellung und Kontrolle der Eichkurve ausgeführt. Aus Druck, Volumen der Meßvorrichtung und Temperatur des Thermostaten wurde die eingeleitete Gasmenge berechnet. Nach Öffnen des Ventils *B* und Einstellen des Adsorptionsgleichgewichts, worauf dann das Ventil *B* langsam geschlossen wurde, um Volumenänderungen durch den Federungskörper zu vermeiden, wurde aus den Volumina der Fräsapparatur und der Meßvorrichtung, dem am Pirani-Manometer abgelesenen Druck und der Temperatur des Thermostaten die freie Gasmenge berechnet; die Differenz zwischen eingeleiteter und der nach der Adsorption noch freien Gasmenge ergibt den adsorbierten Betrag. Nach Öffnen des Ventils *C* wurde in die Meßvorrichtung eine solche Gasmenge eingeleitet, daß bei Anwendung der oben beschriebenen Versuchsführung die Adsorption bei einem größeren Druck gemessen werden konnte. Im Anschluß an einen derartig ausgeführten Hinversuch wurde ein Rückversuch angestellt, indem die Meßvorrichtung bei geschlossenem Ventil *B* auf einen kleineren Druck oder vollständig evakuiert und nach Schließen des Ventils *C* und Öffnen des Ventils *B* die Adsorption bei einem verminderten Druck gemessen wurde. Trägt man die adsorbierten Mengen gegen die Gleichgewichtsdrucke auf, so erhält man die „gemessene Adsorptionsisotherme".

Die volumenometrische Adsorptionsmethode ist in letzter Zeit für Drucke von 1 bis 760 mm Hg ausgebaut worden[1]), indem die gemessenen Adsorptionsisothermen durch Blindkurven korrigiert werden. Da in der vorliegenden Abhandlung von den dort genannten Faktoren die Bindung des Adsorptivs an den Gefäßwänden die Adsorptionsmessungen verfälschen kann, wurden hier gleichfalls Blindversuche, d. h. Versuche, die ebenso wie die eigentlichen Adsorptionsmessungen aufgenommen werden, bei denen jedoch das Adsorbens nicht zerkleinert, sondern kompakt ist, ausgeführt, wobei bei Aufnahme der Blindversuche und der Adsorptionsisothermen die Art der Versuchsführung nach Möglichkeit dieselbe war. Die Blindversuche wurden vor dem Fräsen angestellt, die Kupferstange befand sich jedoch in der Fräsapparatur. Da die Annahme erfüllt sein wird, daß das Volumen des Pulvers von dem der unzerteilten Stange entweder gar nicht oder wenigstens in großer Annäherung nicht verschieden sein wird, messen wir, falls wir die gemessene Adsorptionsisotherme durch die Blindkurve korrigieren, die Adsorption an der frisch hergestellten

[1]) F. Durau u. A. Raters, erscheint demnächst. Vgl. F. Durau, ZS. f. phys. Chem. (A) **156**, 195, 1931; F. Durau u. C. H. Teckentrup, l. c.; F. Durau u. V. Schratz, l. c.

Oberfläche, da die Adsorption an den Metallwänden und sogar an der zu vernachlässigenden Oberfläche der Kupferstange herausfällt. Jede (bis auf H_2 und CO) der so gewonnenen Adsorptionsisothermen wurde reproduziert. Erwähnt werden soll noch, daß, um das Hineindiffundieren von Fett- und Quecksilberdämpfen in die Versuchsapparatur zu vermeiden, die Ausfrierfalle bei den Versuchen mit N_2, H_2, CO und O_2 mit flüssiger Luft, bei C_2H_6, C_2H_4 und CO_2 mit Aceton-Kohlensäureschnee gekühlt wurde.

Adsorptionsmessungen. Da Kupfer als Katalysator für die Ammoniaksynthese und die Äthylenhydrierung verwendet wird, so sind für die ersten Messungen die Gase N_2, H_2, C_2H_6 und C_2H_4 als Adsorptive verwendet worden. Bei allen Gasen fielen die gemessenen Adsorptionsisothermen und die Blindkurven praktisch zusammen. Durch ein derartiges Meßverfahren wurden die Einflüsse, die bei den Adsorptionsmessungen an den Wänden usw. auftreten, durch die Blindversuche, bei denen sie in gleicher Weise zur Geltung kommen, eliminiert, so daß nur die Gasbindung an dem Adsorbens gemessen wird. Weiter stellte sich das Adsorptionsgleichgewicht im Gegensatz zu den weiter unten beschriebenen O_2- und CO_2-Versuchen sofort ein, so daß einwandfrei nachgewiesen ist, daß die Gase N_2, H_2, C_2H_6 und C_2H_4 rein adsorbiert wurden. Dafür sprechen auch die Rückversuche. Von einer Wiedergabe der Figuren und Tabellen kann wegen der nicht meßbaren Adsorption abgesehen werden, da zumal weitere Versuche mit der Hochvakuumfräsapparatur unter günstigeren Versuchsbedingungen, die aus den bisher angestellten Versuchen erschlossen worden sind, geplant sind.

Aus der Pulvermenge und der durch Auszählen gewonnenen Teilchenzahl wurde unter der Annahme, daß die Teilchen Kugelgestalt besitzen und gleich groß sind, die Oberfläche des gefrästen Pulvers zu rund 542 qcm berechnet. Um diese Fläche mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken, sind 5,67 cmm Stickstoff, bezogen auf 0^0 und 760 mm Hg erforderlich, wenn ein Stickstoffmolekül ein Quadrat von der Seitenlänge des Durchmessers des Moleküls einnimmt. Der Durchmesser wird nach der Formel[1])

$$d = \sqrt[3]{\frac{M}{s}} \cdot 1{,}326 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$

wo M das Molekulargewicht und s die Dichte im flüssigen Zustand ist, berechnet. $1{,}326 \cdot 10^{-8}$ ist ein Zahlfaktor, der die Anordnung der Moleküle in dichtester Kugelpackung charakterisiert. Für die Dichte wurde der

[1]) Müller-Pouillet, Bd. III, 2, S. 419.

Wert $s = 0{,}31096$[1]) im kritischen Punkt gewählt, da dann eine kleinere Anzahl von Stickstoffmolekülen zur Bedeckung mit einer monomolekularen Schicht genügt, als wenn die Dichte bei tieferen Temperaturen gewählt wird. Durch die Adsorption von 5,67 cmm Stickstoff wird eine Druckänderung von 0,0125 mm Hg hervorgerufen. Setzt man die Meßgenauigkeit des Pirani-Manometers mit 0,002 mm Hg absichtlich zu gering an, so hätte eine Bedeckung der Oberfläche von 16% gemessen werden müssen. Nun muß betont werden, daß die Abschätzung sehr ungünstig vorgenommen worden ist, so daß eine wesentlich geringere Bedeckung einwandfrei gemessen werden kann. Tatsächlich lassen sich in dem Druckbereich von 0,1 mm Hg kleinere Änderungen als 0,002 mm Hg mit dem Pirani-Manometer feststellen. Weiter ist nach dem Aussehen der Adsorbensteilchen unter dem Mikroskop und auf Grund photographischer Vergrößerungen die Oberfläche bedeutend größer, als sie bei der Abschätzung, wo Kugelgestalt der Teilchen angenommen wurde, sich ergibt, sicher mehr als zweimal so groß. Richtiger wird es sein, bei der Berechnung des Durchmessers des N_2-Moleküls die Dichte des flüssigen Stickstoffs bei tieferen Temperaturen zu wählen, da man annehmen kann, daß die Adsorptionskräfte zwischen Adsorbens und Adsorptiv stärker sind als die Anziehungskräfte zwischen den Adsorptivmolekülen im kritischen Punkt. Legt man den Rechnungen eine doppelt so große Oberfläche, also 1084 cm^2 und einen Durchmesser, der sich aus der Dichte $s = 0{,}8622$ ergibt, zugrunde, so wäre eine Bedeckung von 4,1% zu messen gewesen, wobei die größere Meßgenauigkeit des Pirani-Manometers nicht einmal in Betracht gezogen ist. Diese Ausführungen werden durch augenblicklich in Gang befindliche Adsorptionsmessungen mit demselben Pirani-Manometer, über die der eine von uns mit Herrn Hülsermann berichten wird, bestätigt. Selbst wenn alle Meßfehler sich addieren, kann eine Gasmenge von 0,4 cmm — auf Grund der Kurven sind Gasmengen von 0,25 cmm abzulesen — gemessen werden, die ausreicht, um die Oberfläche zu 7,1% bzw. zu 1,8% zu bedecken. Wichtiger als die Feststellung der geringen Adsorption ist das Ergebnis, daß H_2, C_2H_6, C_2H_4 und vor allem N_2 rein adsorbiert werden.

Im Anschluß an diese Messungen wurden die Gase CO, O_2 und CO_2 verwendet, um festzustellen, ob sie von reinen Oberflächen adsorbiert werden. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Versuchen wurde die Meßvorrichtung mit ihnen nicht ausgespült, um zu prüfen, ob zwischen ihnen und den Metallwandungen der Versuchsapparatur eine Chemosorption eintrat, die in keinem Falle beobachtet wurde. Die Messungen

[1]) Entnommen aus Landolt-Börnstein.

mit CO weisen auf eine reine Adsorption hin, während bei O_2 und CO_2 auf Grund der allmählichen Druckabnahme auf eine Chemosorption geschlossen wurde. Als bei dem Sauerstoffversuch innerhalb 52 Minuten der Druck von 0,081 mm Hg auf 0,074 mm Hg gesunken war und dann anschließend durch Abpumpen noch weiter verringert wurde, hörte die langsame Gasaufnahme trotzdem nicht auf. Bemerkt werden muß, daß der Kohlensäureversuch an einer Oberfläche ausgeführt wurde, an der infolge des vorhergehenden Versuches eine Chemosorption zwischen Sauerstoff und Kupfer stattgefunden hat.

Diskussion. Bei Drucken unterhalb 1 mm Hg ist die Adsorption der Gase N_2, H_2, C_2H_6, C_2H_4 und CO bei Zimmertemperatur so gering, daß sie nicht feststellbar war. Während bei diesen Gasen das Adsorptionsgleichgewicht sich in sehr kurzer Zeit einstellte, wurde bei den Gasen O_2 und CO_2 eine langsame und dauernde Gasbindung beobachtet, so daß wir es mit einer Chemosorption zu tun haben. Die Feststellung, daß N_2, H_2, C_2H_6, C_2H_4 und CO bei Zimmertemperatur in nicht meßbarem Betrage adsorbiert werden, steht im Einklang mit den Messungen von Langmuir[1]), Scheel und Heuse[2]), Durau[3]), Durau und Teckentrup[4]) und Durau und Horn[5]). Wenn beim H_2 weder eine meßbare Adsorption noch ein zeitlicher Effekt in der Gasbindung beobachtet werden konnte, so spricht das dafür, daß bei 20° die Lösungsgeschwindigkeit des H_2 in Kupfer entweder Null oder zu vernachlässigen ist, obwohl zwischen den Messungen längere Zeit gewartet wurde und die Dauer des Wasserstoffversuches mehr als 4 Stunden betrug.

F. Durau und C. H. Teckentrup[6]) und F. Durau und A. Raters[7]) stellten ein Adsorptionspulver aus Elektrolyteisen bzw. Blei und Zinn her, indem sie diese Metalle unter Stickstoff zersägten und annahmen, daß Stickstorf mit diesen Metallen nicht reagiert, sondern rein adsorbiert wird, so daß sich der Stickstoff durch bloßes Evakuieren bei Zimmertemperatur von der Oberfläche entfernen läßt. Obwohl beim Kupfer der strenge Nachweis infolge der Gasabgabe bei der Rotation des Ankers im Magnetfelde nicht erbracht werden konnte, folgt aus den Messungen mit N_2 an dem im Hochvakuum gefrästen Kupferpulver auf Grund der reinen Adsorption, daß die Herstellung von Kupferpulvern unter Stickstoff einwandtrei ist. Berücksichtigt man die beim Eisen[6]), Blei und Zinn[7]) beobachtete reine

[1]) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1139, 1915. — [2]) K. Scheel u. W. Heuse, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 785, 1908. — [3]) F. Durau, ZS. f. Phys. **37**, 430, 1926. — [4]) F. Durau u. C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys., l. c. — [5]) F. Durau u. A. Horn, wird demnächst veröffentlicht. — [6]) F. Durau u. C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys., l. c. — [7]) F. Durau u. A. Raters, wird demnächst veröffentlicht.

Adsorption, so ist der Schluß ausreichend begründet, daß die unter N_2 erzeugten Oberflächen aus diesen Metallen N_2 nicht chemisch binden. Daß eine Herstellung an der Luft kein einwandfreies Pulver liefert, folgt beim Kupfer aus der Chemosorption der Gase O_2 und CO_2, die in der Atmosphäre vorhanden sind. Derartige Chemosorptionen mit Bestandteilen der Atmosphäre sind an unter Stickstoff hergestellten Eisen-, Blei- und Zinnpulvern beobachtet worden. Das Verfahren, eine mit chemosorbierten Verbindungen bedeckte Oberfläche durch Erhitzen im Hochvakuum zu entgasen, kann Oberflächen von nicht definierter Beschaffenheit ergeben.

Zusammenfassung. 1. Es wird eine Hochvakuumfräsapparatur beschrieben, die gleichzeitig als Adsorptionsgefäß einer Versuchsapparatur zur Messung der Adsorption dient. Um die Adsorptionsmessungen nicht zu verfälschen, sind Fett- und Quecksilberdämpfe vollständig vermieden worden. Auf die Lösung der Aufgabe, das Absorbens unter einem bekannten geringen Stickstoffdruck herzustellen und so die Art der Bindung dieses Gases — Adsorption, Chemosorption oder Absorption — an einer jungfräulichen und mit keinem Gase in Berührung gekommenen Oberfläche zu untersuchen, mußte verzichtet werden, da die Fräsapparatur nicht aus gewöhnlichen, sondern aus gasfreien Metallen herzustellen ist.

2. Mit der Hochvakuumfräsapparatur wird aus vakuumgeschmolzenem Kupfer ein Pulver unter fortwährendem Evakuieren erzeugt und an diesem Pulver die Adsorptionsisothermen der Gase N_2, H_2, C_2H_6, C_2H_4 und CO bei 20° und Drucken unterhalb von 1 mm Hg aufgenommen. Es wurde eine reine, jedoch nicht meßbare Adsorption festgestellt. Dagegen wurde die Chemosorption von O_2 und CO_2 am Kupfer beobachtet.

3. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Erzeugung des Kupferpulvers wegen der Bildung von chemosorbierten Verbindungen zwischen den Bestandteilen der Luft und dem Kupfer nicht an der Luft, sondern wegen der fehlenden Chemosorption zwischen Stickstoff und Kupfer unter Stickstoff vorzunehmen ist.

Für die Bereitstellung von Mitteln, mit denen diese Untersuchung ausgeführt worden ist, möchten wir der Helmholtz-Gesellschaft unseren besten Dank aussprechen. Ebenso sind wir Herrn Hülsermann, der die Messungen auf Veranlassung des einen von uns wiederholt hat, zu Dank verpflichtet.

Münster i. W., Physikalisches Institut der Universität.

Bemerkungen zu einer polemischen Arbeit von F. Zwicky[1].

Von **E. Orowan** in Budapest.

(Eingegangen am 19. Mai 1934.)

In einer gegen meine Kritik der Sekundärstrukturhypothese gerichteten polemischen Arbeit[2]) veröffentlicht Herr Zwicky eine Rechnung, nach der die von einer spontanen Polarisation (z. B. bei Ferromagnetika) herrührende Dielektrizitätskonstante bzw. Permeabilität von der Feldstärke unabhängig sein und ganz allgemein die obere Grenze ≈ 2 (zwei) haben müßte. — Es wird der Fehler in dieser Rechnung nachgewiesen. — Ferner wird darauf aufmerksam gemacht, daß die Behauptung von Herrn Zwicky, der zweite Hauptsatz der Thermodynamik sei bei Anwesenheit von Gravitationskräften (sowie von Coulombschen Kräften) ungültig, auf einem Versehen beruht. — Die Einwände von Herrn Zwicky gegen meine Kritik der Sekundärstrukturhypothesen beruhen — ebenso wie diese Hypothesen selbst — auf Rechenfehlern und sonstigen Fehlschlüssen.

1. Die erste Sekundärstrukturhypothese. Diejenige Energiebilanz[3]), aus der Herr Zwicky die Existenz einer allgemeinen „Sekundärstruktur

---

[1]) Ich zeigte vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift (**79**, 573, 1932), daß die Sekundärstrukturhypothesen teils auf einem Rechenfehler beruhen, teils in Widerspruch mit elementaren Erfahrungstatsachen stehen und deshalb unhaltbar sind. Trotz der Abwesenheit stichhaltiger Gegenargumente wollte Herr Zwicky diese Schlußfolgerungen nicht anerkennen und veröffentlichte eine Entgegnung — bedauerlicherweise in der Helvetica Physica Acta (**6**, 210, 1933), die mir als Nichtschweizer satzungsgemäß nicht offen steht. Er gab die Absichtlichkeit dieses Vorgehens in einem an mich gerichteten Brief ausdrücklich zu, indem er erklärte: „... publizierte ich in Helvetica Physica Acta gerade aus dem Grund, um eine weitere vollkommen nutzlose Polemik zu vermeiden. Dabei gab ich Ihnen den Vorteil der viel größeren Zirkulation der Zeitschrift für Physik". — Vom Erscheinen seiner Entgegnung wurde mir weder vorher, noch nachher Mitteilung gemacht.

Zur Richtigstellung der in der Zwickyschen Entgegnung enthaltenen Fehlschlüsse (sowie eines auf Unzutreffendem beruhenden persönlichen Angriffs) bat ich die Redaktion der Helvetica Physica Acta um Aufnahme einer Erwiderung, was mir nach Abstimmung des Redaktionskomitees genehmigt wurde (erschienen in der Helv. Phys. Acta **7**, 285, 1934), unter der Bedingung, daß Herr Zwicky eine Replik hinzufügt, die den Abschluß der Diskussion bildet (F. Zwicky, Helv. Phys. Acta **7**, 294, 1934). Leider beruht diese in scharfem Ton gehaltene Replik wiederum wesentlich auf einem elementaren Rechenfehler; trotzdem ich die Redaktion der Helvetica Physica Acta hierauf nachdrücklichst aufmerksam gemacht habe, ist mir keine Gelegenheit gegeben worden, auf diesen entscheidenden Fehler hinzuweisen, so daß ich gezwungen bin, die Diskussion an dieser Stelle abzuschließen.

[2]) F. Zwicky, Helv. Phys. Acta **7**, 294, 1934. — [3]) F. Zwicky, ebenda **3**, 269, 466, 1930; **4**, 49, 1931.

erster Art" herleiten wollte, enthält einen elementaren Rechenfehler, nach dessen Berichtigung die Bilanz ihr Vorzeichen wechselt und damit *die Unmöglichkeit der vermuteten Sekundärstruktur zeigt*[1]). — Trotz des erdrückenden Fehlbetrages der berichtigten Energiebilanz blieb Herr Zwicky bei der (nicht weiter begründeten) Behauptung[2]), daß die Anwendung einer höheren Näherung, als seiner Rechnung zugrunde lag, das Ergebnis wieder zugunsten der Sekundärstrukturhypothese umdrehen könne. In seiner letzten Arbeit behauptet er[3]), die erforderliche höhere Näherung (die in Wirklichkeit mit den heutigen mathematisch-elastizitätstheoretischen Mitteln kaum durchführbar sein dürfte) läge bereits vor. Demgegenüber soll festgestellt werden, daß in den von ihm angeführten Arbeiten von der betreffenden Rechnung *nichts zu finden ist.*

2. *Die zweite Sekundärstrukturhypothese.* Herr Zwicky kam rechnerisch zur Folgerung, daß bei Alkalihalogeniden eine bestimmte Verschiebung des positiven Ionengitters gegen das negative unter Energieabnahme, also spontan, statttinden kann[4]); das wäre gleichbedeutend mit dem Vorhandensein einer spontanen elektrischen Polarisation, wie sie beim Seignettesalz vorhanden ist und das elektrische Gegenstück zum Ferromagnetismus bildet. Herr Zwicky nahm an, daß das Vorhandensein einer solchen elektrischen oder magnetischen permanenten Polarisation eine *allgemeine Eigenschaft* der Kristalle ist; die infolge der Elektro- bzw. Magnetostriktion der Weissschen Bezirke entstehenden inneren Spannungen und Deformationen[5]) nannte er „Sekundärstruktur zweiter Art" und erblickte in ihnen (ebenso wie vorher in der Sekundärstruktur erster Art) die Ursache der empfindlichen Kristalleigenschaften.

In die zur Begründung der zweiten Sekundärstrukturhypothese dienende Rechnung geht in entscheidender Weise die zweite Ableitung des Abstoßungspotentials ein; Herr Zwicky berechnet sie nach dem Bornschen Ansatz in Verbindung mit den aus der *Kompressibilität* gewonnenen Werten des Abstoßungskoeffizienten. Da diese nach den Messungen von Slater[6]) die zweite Ableitung des Abstoßungspotentials nicht einmal angenähert angeben, müssen die Zwickyschen Rechnungen als vollkommen illusorisch betrachtet werden.

Meine Kritik der zweiten Sekundärstrukturhypothese bestand nun in der Bemerkung, das Vorhandensein einer spontanen Polarisation müßte

[1]) E. Orowan, ZS. f. Phys. **79**, 573, 1932. — [2]) F. Zwicky, Helv. Phys. Acta **6**, 210, 1933. — [3]) F. Zwicky, ebenda **7**, 294, 1934; Fußnoten 1, 2. — [4]) F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Amer. **17**, 524, 1931; Phys. Rev. **38**, 1772, 1931; **40**, 63, 1932. — [5]) Vgl. R. Becker, Theorie der Elektrizität, Bd. 2, S. 170, 189ff. — [6]) J. C. Slater, Phys. Rev. **23**, 488, 1924.

sich (entsprechend dem Verhalten des Seignettesaltes und der Ferromagnetika) in dem hohen und mit der Feldstärke veränderlichen Wert der Dielektrizitätskonstanten bzw. der Permeabilität bemerkbar machen.

Demgegenüber will nun Herr Zwicky beweisen, daß der von der spontanen Polarisation herrührende Anteil der Dielektrizitätskonstanten bzw. der Permeabilität *höchstens 2 (zwei) betragen könnte* (bis auf eine unwesentliche Korrektion[1]). Er betrachtet eine Platte von Einheitsdicke aus dem betreffenden Kristall, deren Weisssche Bezirke z. B. Schichten sein sollen, die auf der Platte senkrecht stehen und abwechselnd entgegengesetzt polarisiert sind. Diese Platte wird in einem Plattenkondensator von Einheitsdicke untergebracht, dessen Belegungen die konstante spez. Oberflächenladung σ tragen. Bedeutet U die Energie des ganzen Systems, so setzt Herr Zwicky die Änderung von U beim Zuwachs der pauschalen Polarisation des Kristalls um δP proportional

$$-E\delta P - P\delta E - \gamma P\delta P \sim \delta U \tag{1}$$

(E ist die Feldstärke in der Platte). Das letzte Glied links repräsentiert die Änderung der Energie der Stirnstreufelder der Weisschen Bezirke; γ ist sehr klein und das Glied unwesentlich.

Aus diesem Ansatz, der als einzige Voraussetzung die Abwesenheit eines „elastischen" Anteils der Polarisationsenergie enthält und damit unabhängig von der Beschaffenheit der Platte allgemein (auch im magnetischen Fall) eine obere Grenze für die Dielektrizitätskonstante bzw. Permeabilität liefern müßte, berechnet Herr Zwicky durch Nullsetzen von δU und Berücksichtigung der Nebenbedingung $\sigma = \text{const}$

$$\varepsilon = 2 \quad \text{(bei Vernachlässigung von } \gamma\text{)}.$$

Es ist klar, daß die Rechnung fehlerhaft sein muß, da sich nach den Voraussetzungen (die im elektrischen Fall für Metalle, im magnetischen einigermaßen für Permalloy erfüllt sind) eine *unendlich hohe* Dielektrizitätskonstante ergeben sollte.

In der Tat ist der von Herrn Zwicky benutzte Wert von δU unrichtig. Läßt man das Glied mit γ außer acht, so entspricht dem Ausdruck (1) eine Polarisationsenergie

$$U_p = -E \cdot P. \tag{2}$$

Nun kann man den Ausdruck für die elektrostatische Energiedichte folgendermaßen zerlegen:

$$\frac{1}{8\pi} \cdot ED = \frac{1}{8\pi} \cdot E^2 + \frac{1}{2} EP. \tag{3}$$

[1]) F. Zwicky, Helv. Phys. Acta **7**, 294, 1934.

Das erste Glied rechts ist die von allen (wahren und freien) Ladungen erzeugte elektrische Energie; das zweite die elastische Energie. Sieht man von den elastischen Kräften ab, so muß man zur Bestimmung des Gleichgewichtszustandes das Minimum des *ersten* Gliedes suchen, nicht aber, wie Herr Zwicky es getan hat, des *zweiten*. Das ergibt wegen $E = 4\pi(\sigma - P)$ offenbar

$$\sigma = P,$$

d. h., wenn die Verschiebung der Ladungen von keiner elastischen Kraft gehemmt wird, nimmt die Polarisation bis zur vollständigen Abschirmung der Kondensatorladung zu. Es ist selbstverständlich

$$E = 0 \quad \text{und} \quad \varepsilon = \infty.$$

Besonders klar wird der von Herrn Zwicky begangene Fehler, wenn man die Energiedichte anstatt nach (3) in folgender Weise zerlegt:

$$\frac{1}{8\pi} \cdot ED = \frac{1}{8\pi} \cdot D^2 - \frac{1}{2} DP. \tag{4}$$

Hier ist das erste Glied rechts die den wahren Ladungen zukommende Energiedichte, die *vor* dem Polarisationsvorgang herrschte; das zweite Glied ist die Polarisationsenergie. Subtrahiert man von dieser die elastische Energie $^1/_2 \cdot EP$, so ergibt sich der rein elektrische Anteil der Polarisationsenergie zu

$$-\tfrac{1}{2}(E + D)\, P.$$

$^1/_2 \cdot (E + D)$ ist die mittlere Kraft, die während des Polarisationsvorganges auf die verschobenen Ladungen P wirkt; anfangs herrscht nämlich die von den wahren Ladungen σ allein herrührende Feldstärke D, zum Schluß aber die von den Polarisationsladungen P abgeschirmte E. Statt der richtigen Grenzen E und D für die während des Polarisationsvorganges wirkende Feldstärke hat also Herr Zwicky die in den konventionellen Beispielen der Lehrbücher üblichen Grenzen O und E benutzt.

Die tatsächliche Existenz sehr hoher Dielektrizitätskonstanten und Permeabilitäten will Herr Zwicky durch die Polarisierbarkeit der Atome und des Kristallgitters unter dem Einfluß des äußeren Feldes erklären. Über diese Auffassung, nach der z. B. die spontane Magnetisierung bei Ferromagnetika keinen wesentlichen Beitrag zur Permeabilität liefern würde, braucht man wohl kein Wort zu verlieren.

Es soll noch erwähnt werden, daß gerade eines der Hauptobjekte der Sekundärstrukturhypothese, die *technische Reißfestigkeit*, eine Erklärung auf Grundlage dieser Hypothesen erfahrungsgemäß *ausschließt*[1]).

[1]) E. Orowan, ZS. f. Phys. **82**, 235, 1933; S. 239 und 240.

3. Die „kooperativen Phänomene". Kräfte, deren Wirkungsradius molekulare Dimensionen überschreitet (z. B. die Gravitationskraft), nennt Herr Zwicky „kooperative Kräfte"; er meint, daß solche Kräfte besondere, noch nicht als solche beachtete Erscheinungen — die kooperativen Phänomene[1]) — produzieren und will sie zur allgemeinen Begründung einer Sekundärstruktur in Kristallen benutzen.

Als Beispiel für solche Phänomene will er nachweisen, daß *der zweite Hauptsatz der Thermodynamik bei Anwesenheit der Schwerkraft nicht gilt.* — Obwohl die Verteidigung des zweiten Hauptsatzes dem Newtonschen Gravitationsgesetz gegenüber kaum nötig erscheint, soll doch wegen des Festhaltens von Herrn Zwicky an seiner sonderbaren Schlußfolgerung gezeigt werden, wo der Fehler in seinem Gedankengang steckt[2]).

Herr Zwicky betrachtet zwei gravitierende Emdensche[3]) Gaskugeln verschiedener Oberflächentemperatur, die in eine gemeinsame adiabatische Hülle eingeschlossen sind und sich anstrahlen. Die heißere Kugel verliert Entropie infolge der Ausstrahlung; diese Entropieabnahme wird aber übertroffen durch die Entropiezunahme infolge des inneren (irreversiblen) Wärmeaustausches[3]). Herr Zwicky sagt nun: „Das bedingt, daß im entgegengesetzten Falle einer kalten Kugel, die Wärme aus einem heißeren Strahlungsraum aufnimmt, die gewöhnliche Thermodynamik auf Schwierigkeiten stößt"[4]). — Er schließt also aus der Entropie*zunahme* der *heißeren* Kugel auf eine Entropie*abnahme* der *kalten* Kugel[5]). Dabei entgeht ihm, daß diejenigen irreversiblen inneren Vorgänge, die die Entropiezunahme der ausstrahlenden Kugel verursachen, *auch bei der kälteren Kugel unter Entropiezunahme verlaufen,* da nach einem bekannten Erfahrungssatz *Wärme stets von den wärmeren Stellen zu den kälteren strömt.*

4. Schlußfolgerung. Es ist also festzustellen, daß *die Einwände von Herrn Zwicky gegen meine Kritik der Sekundärstrukturhypothesen — ebenso wie die Hypothesen selbst — Rechenfehlern und sonstigen Fehlschlüssen entspringen.* Beide Sekundärstrukturhypothesen sind somit als theoretisch völlig unbegründet und von der Erfahrung widerlegt anzusehen.

---

[1]) F. Zwicky, Phys. Rev. **43**, 270, 1933. — [2]) Nachdem ich den zweiten Hauptsatz dem Angriff von Herrn Zwicky gegenüber verteidigt und auf die Unhaltbarkeit der aus dem Gedankenexperiment mit den Emdenschen Gaskugeln gezogenen Folgerung hingewiesen habe (Helv. Phys. Acta **7**, 291, 1934), fand Herr Zwicky „etwas sonderbar", warum ich bei einer Diskussion über Realkristalle auf „kosmologische Probleme" zurückgreife. Offenbar hat er nicht daran gedacht, daß das Problem von ihm selbst aufgeworfen wurde und der wesentliche Bestandteil einer seiner Arbeiten über Realkristalle ist. — [3]) R. Emden, Gaskugeln. Leipzig 1907. — [4]) F. Zwicky, Helv. Phys. Acta **7**, 294, 1934. — [5]) F. Zwicky, Phys. Rev. **43**, 270, 1933.

Zur Natur des Herschel-Effektes.

Von **O. Bartelt** und **H. Klug** in Frankfurt a. M.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1934.)

An reinen Silberhalogenidemulsionen wird die spektrale Verteilung des Herschel-Effektes untersucht. Die gemessenen Aufhellungskurven sind in Übereinstimmung mit den von Hilsch und Pohl gemessenen Absorptionsbanden von Silberhalogenidkristallen. Die physikalische Ursache des Herschel-Effektes ist die von Hilsch und Pohl angegebene Rückbildung der Ag-Atome des latenten Bildes zu Ag-Ionen.

1. Einleitung.

Wird eine belichtete photographische Platte mit langwelligem Licht nachbelichtet, so wird das in der Schicht vorhandene latente Bild zerstört, so daß die Platte beim Entwickeln an den Stellen der Nachbelichtung keine Schwärzung zeigt. Dieser sogenannte Herschel-Effekt[1]) (HE.) gab Anlaß zu zahlreichen Arbeiten[2]), die das Auftreten dieses Effektes und seine Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren untersuchten. Vor kurzem zeigten nun Hilsch und Pohl[3]), daß durch Vorbelichtung verfärbte Silberhalogenidkristalle eine breite Absorptionsbande im roten und ultraroten Spektralgebiet besitzen, die von den bei der Belichtung gebildeten Farbzentren herrühren. Diese Absorptionsbande kann durch rotes Licht ($\lambda > 600\,\mathrm{m}\mu$) weitgehend beseitigt werden. Diese Erscheinung nehmen Hilsch und Pohl als physikalische Ursache für den HE. an.

2. Problemstellung.

In der recht umfangreichen Literatur über den HE. finden sich keine genauen Untersuchungen über dessen spektrale Ausdehnung. Die Größe des HE.[4]) und seine spektrale Verteilung[5]) hängt stark von der Zusammensetzung der Emulsion ab. Da bei den bisher ausgeführten Arbeiten käufliche photographische Platten unbekannter Zusammensetzung benutzt wurden, sind die Ergebnisse als Spezialfälle zu betrachten, bei denen der wahre HE. nur mehr oder weniger gut beobachtet werden konnte. Ebenso sind die mit Filtern ausgeführten Versuche[6]) wegen der Unreinheit der Versuchsbedingungen für ein genaues Studium ungeeignet.

---

[1]) J. Herschel, Athenaeum 1839, Nr. 621. — [2]) Literaturzusammenstellung: W. Leszynski, ZS. f. wiss. Photogr. **24**, 275, 1927. — [3]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930. — [4]) I. Narbutt, ZS. f. wiss. Photogr. **28**, 191, 1931. — [5]) E. Mauz, ebenda **26**, 289, 1929. — [6]) Lüppo-Cramer, ebenda **26**, 249, 1929.

Es schien deshalb zur Klärung der physikalischen Natur des HE. nötig, dessen spektrale Ausdehnung und die Größe der Aufhellung in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Nachbelichtung genauer zu untersuchen.

3. Emulsionen.

Um möglichst reine und reproduzierbare Versuchsbedingungen zu erzielen, wurden keine handelsüblichen photographischen Platten benutzt, da die Emulsionen dieser Platten verschiedene Silberhalogenide enthalten und ihnen außerdem zur Erzielung einer höheren Empfindlichkeit noch andere Substanzen beigemischt sind. Sämtliche Versuche wurden mit selbsthergestellten Platten durchgeführt, wobei nur reine Emulsionen benutzt wurden. Die Zubereitung und Verarbeitung der Emulsionen erfolgte in bekannter Weise[1]). Die Emulsionen wurden aus folgenden Lösungen hergestellt:

Chlorsilberemulsion:

A. 7,5 g Gelatine (Merck alba), 2 g NaCl, 90 ccm H_2O.

B. 2,5 g $AgNO_3$, 20 ccm H_2O.

Bromsilberemulsion:

A. 5 g Gelatine, 5 g KBr, 50 ccm H_2O.

B. 5 g $AgNO_3$, 50 ccm H_2O.

C. 10 g Gelatine, 50 ccm H_2O.

4. Methode.

Als Lichtquelle für die Nachbelichtung benutzten wir eine sich selbst regulierende Bogenlampe (Kohledurchmesser 6 mm), die mit 8 Amp. betrieben wurde. Der positive Krater wurde auf den Spalt eines Glasprismenapparates von Schmidt & Haensch (Maßstab bei 7000 Å 52 Å/mm) abgebildet[2]). In die Kassette war eine Glasplatte mit Maßstäben am oberen und unteren Rand fest eingelegt. Bei der Vorbelichtung der Platten in der Kassette mit weißem Licht wurden diese Maßstäbe auf die Platte kopiert. Dadurch war beim Photometrieren der Platten eine genügend genaue Wellenlängenorientierung möglich. Die Skalen wurden mit Hilfe des He- und Ar-Spektrums geeicht. Die Spaltbreite war 0,2 mm.

Die Schwärzung der Platten wurde mit dem photoelektrischen Photometer der hiesigen Universitätssternwarte gemessen. Die Größe der photometrierten Fläche war $0{,}2 \times 1$ mm^2.

---

[1]) Vgl. z. B. J. M. Eder, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften. — [2]) Der benutzte Spektralapparat war dem Physikalischen Institut von der Helmholtzgesellschaft in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

5. *Versuchsergebnisse.*

A. Bromsilberemulsion. Beim Ausphotometrieren der Platten zeigt sich, daß die durch den HE. verursachte Aufhellung mit steigender Nachbelichtung nach langen Wellenlängen verschoben wird (Fig. 1). Wie nun Fig. 2 zeigt, dringt auf einer nicht vorbelichteten Platte bei längerer Nachbelichtung die Schwärzung weiter in den langwelligen Teil des Spektrums vor und reicht bis in das Gebiet des HE. Bei einer vorbelichteten Platte bewirkt die Überlagerung dieser Schwärzung über die Aufhellung durch

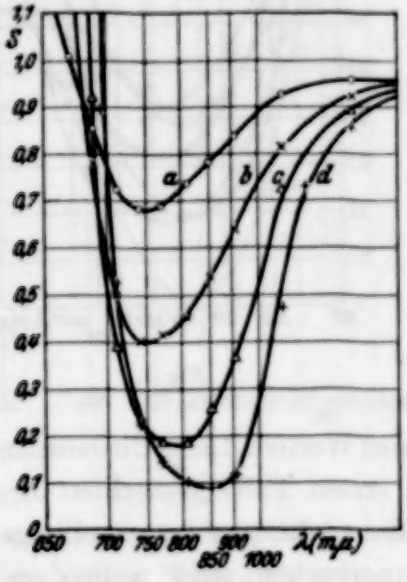


Fig. 1.

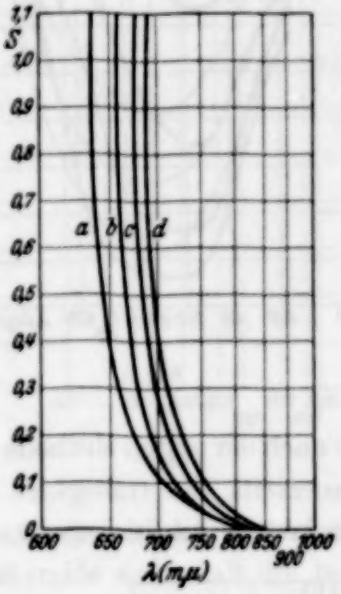


Fig. 2.

den HE. die in Fig. 1 beobachtete Verschiebung der Aufhellungskurven. Zur Feststellung der wahren Aufhellung wurden zwei Verfahren benutzt, die zum selben Ergebnis führten.

a) Da die Schwärzungen im geradlinigen Teil der allgemeinen Schwärzungskurven liegen, ist es innerhalb der angestrebten Genauigkeit erlaubt, ein einfaches Additionsgesetz der Schwärzungen anzunehmen. Durch Subtraktion der in Fig. 2 wiedergegebenen Schwärzungen von den in Fig. 1 gezeigten Aufhellungskurven erhält man die von dem HE. herrührenden wahren Aufhellungskurven. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 dargestellt. Man erkennt, daß die in Fig. 1 vorhandene Verschiebung des Maximums nunmehr fortfällt.

b) Zur Unterdrückung der in Fig. 2 dargestellten Schwärzung, die sich dem wahren HE. überlagert, wurden die vorbelichteten Platten durch Baden in einer Lösung von Pinakryptolgelb desensibilisiert und dann mit

dem spektral zerlegten Licht nachbelichtet. Die auf diesem Wege gewonnenen Aufhellungskurven ergeben ohne Reduktion den wahren HE. Wie Fig. 4 zeigt, sind die so erhaltenen Resultate in Übereinstimmung

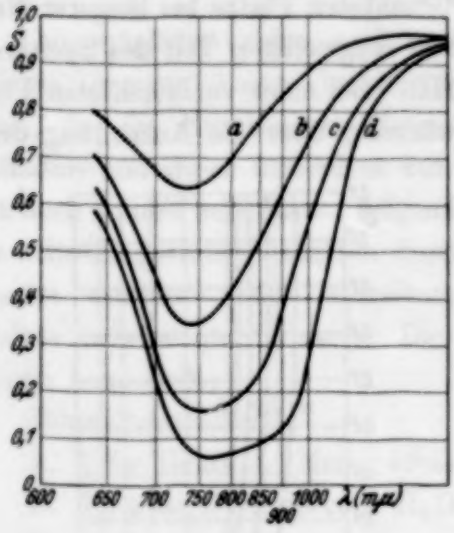


Fig. 3.

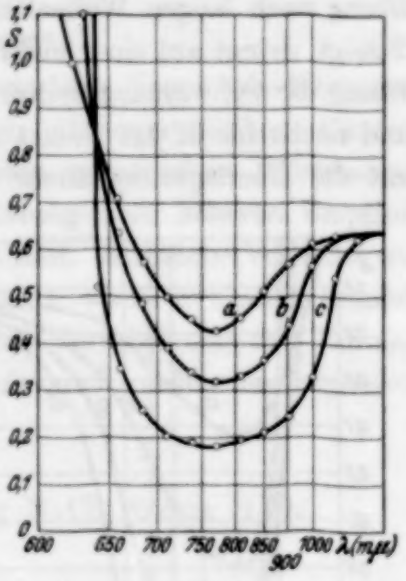


Fig. 4.

mit den nach der ersten Methode erhaltenen Werten. Diese Übereinstimmung zeigt einerseits die Gültigkeit der im ersten Falle gemachten Annahme eines einfachen Additionsgesetzes der Schwärzungen im geradlinigen Teil der Schwärzungskurven und außerdem, daß der eingelagerte Farbstoff keinen wesentlichen Einfluß auf die spektrale Verteilung des HE. besitzt.

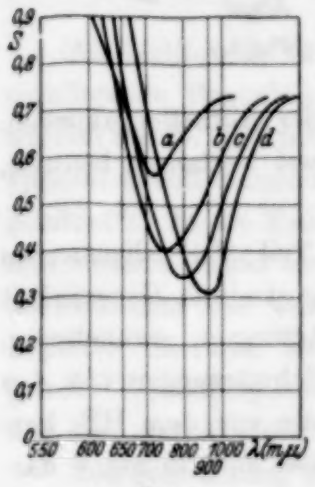


Fig. 5.

B. Chlorsilberemulsion. Beim Chlorsilber überschneiden sich die Kurven der Aufhellung durch den HE. und die Schwärzungskurven viel stärker als beim Bromsilber, so daß der HE. bis auf den langwelligsten Teil fast vollkommen unterdrückt wird. Die Aufhellung bei langen Wellen wird erst bei relativ großer Nachbelichtungsdauer sichtbar (Fig. 5). Dadurch werden aber im kurzwelligen Teil die über den HE. überlagerten Schwärzungen so groß, daß man nicht mehr im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve ist und kein einfaches Additionsgesetz mehr anwenden darf. Zur Bestimmung der wahren Aufhellungskurven durch den HE. wurde beim Chlorsilber deshalb nur die angegebene Methode der Desensibili-

sation benutzt. In Fig. 6 sind die Ergebnisse dargestellt, die man erhält, wenn die vorbelichtete Platte *vor* der Nachbelichtung desensibilisiert wurde, während die in Fig. 7 gezeigten Kurven erhalten wurden, wenn die Platten *erst* desensibilisiert, dann mit weißem Licht vor- und darauf im Spektralapparat nachbelichtet wurden. Wie die Figuren zeigen, liegt

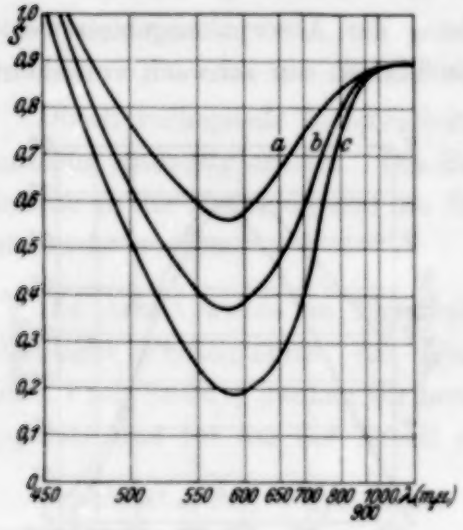


Fig. 6.

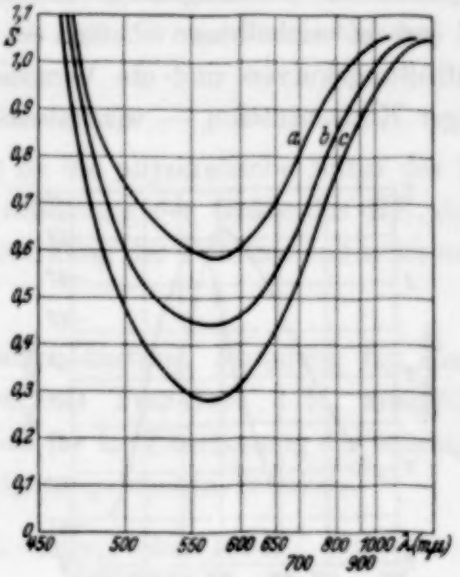


Fig. 7.

das Maximum in beiden Fällen an derselben Stelle und die Kurven stimmen in ihrem ganzen Verlauf überein. Daraus ergibt sich, daß die benutzten Farbstoffe bei der Entstehung des latenten Bildes ohne Einfluß sind[1]).

6. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Zum Vergleich der von uns gefundenen spektralen Ausdehnung des HE. mit dem von Hilsch und Pohl gemessenen Absorptionsbanden von AgCl und AgBr sind in Fig. 8 und 9 beide Ergebnisse zusammen dargestellt. Dabei sind unsere Ergebnisse zum besseren Vergleich nicht mehr als Schwärzungskurven, sondern als Aufhellungskurven wiedergegeben.

Die Kurven wurden so zusammengezeichnet, daß die Größe der Maxima ungefähr dieselbe ist. Eine Reduktion auf gleiche Intensität ist wegen der Verschiedenheit der Methoden nicht möglich. Nun wird aber, wie aus Fig. 3 zu ersehen ist, die beim HE. gemessene Aufhellungskurve mit zunehmender Intensität der Nachbelichtung nach langen Wellen de-

[1]) Vgl. auch H. Dürr, Wiss. Veröffentl. d. Agfa **2**, 64, 1931.

formiert. Andererseits verschieben sich die von Hilsch und Pohl gemessenen Absorptionskurven mit zunehmender Zahl der Farbzentren nach kurzen Wellen[1]). Die in Fig. 8 und 9 eingezeichneten Absorptionskurven gelten für eine Konzentration von einem Farbzentrum auf $2 \cdot 10^7$ AgBr-Moleküle. Dies entspricht nach den Angaben von Hilsch und Pohl ungefähr der Konzentration des latenten photographischen Bildes, das bei gut entwickelbaren Platten $1 : 10^8$ ist. Durch die Deformation der Aufhellungskurven und die Verschiebung der Absorptionsgebiete bei geringer Konzentration — wir haben die Platten nur schwach vorbelichtet,

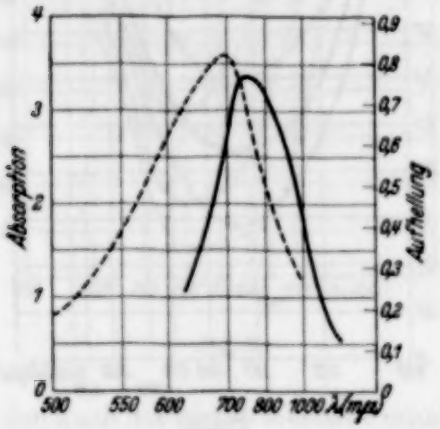


Fig. 8.

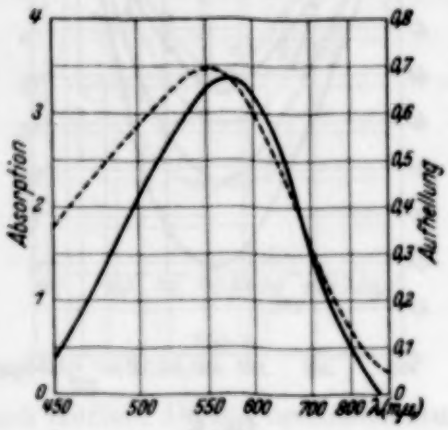


Fig. 9.

$S = 0{,}4$ bis $0{,}9$ — läßt sich die in den Figuren erkennbare Rotverschiebung des Maximums erklären. Der stärkere Abfall unserer Kurven im kurzwelligen Teil des Spektrums kann durch Überlagerung einer geringen Schwärzung über die durch den HE. bedingte Aufhellung gedeutet werden. Eine durch nicht genügende Desensibilisation überlagerte Schwärzung täuscht aber ebenfalls eine Verschiebung des Maximums nach langen Wellen vor.

Ein Einfluß der verwandten Gelatine scheint uns nicht wahrscheinlich, da eine gereifte Emulsion, bei der die Gelatine gerade intensiv in Wirkung tritt, keine Änderung der Aufhellungskurven ergab. Im langwelligen Spektralgebiet, wo die angegebenen Korrektionen wegfallen, sind unsere Aufhellungskurven in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Absorptionsgebieten.

Bei Beachtung aller angeführten Fehlerquellen ergibt sich also eine Übereinstimmung der von uns an Emulsionen gemessenen Aufhellungs-

[1]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, l. c.

kurven[1]) mit den von Hilsch und Pohl an Kristallen gefundenen Absorptionsgebieten.

Die Aufhellung einer vorbelichteten photographischen Platte bei Nachbelichtung mit langwelligem Licht (HE.) wird also durch folgenden physikalischen Vorgang bedingt: Die bei der Vorbelichtung erzeugten Ag-Atome geben unter der Einwirkung des langwelligen Lichtes ein Elektron wieder ab, und dadurch wird das in der Schicht vorhandene latente Bild zerstört.

7. Schlußbemerkung.

Durch vorliegende Untersuchung ist die physikalische Natur des HE. nunmehr eindeutig erklärt. Die Beeinflussung der Größe des HE. durch Zusätze zu der Emulsion und die Einwirkung der Gelatine soll noch näher untersucht werden.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut, Abteilung für wissenschaftliche Photographie, der Universität Frankfurt a. M. ausgeführt. Herrn Prof. Seddig danken wir herzlich für die Überlassung der benötigten Apparate und für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Frankfurt a. M., Phys. Inst. d. Univ., Mai 1934.

[1]) Zur genauen Festlegung der Aufhellungskurven müßten die von uns erhaltenen Kurven wegen der endlichen Spaltbreite noch umgerechnet werden. Diese Korrektion übersteigt aber die Fehlergrenze nicht, so daß auf diese Reduktion verzichtet wurde.

Über einen neuen Massenspektrographen.

Von **J. Mattauch** und **R. Herzog** in Wien.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1934.)

Es wird ein Massenspektrograph vorgeschlagen, der sowohl Geschwindigkeits- wie Richtungsfokussierung liefert. Er besteht aus einer Kombination zweier elektronenoptischer Zylinderlinsen (elektrisches Radialfeld und homogenes Magnetfeld), die wie ein achromatisches Objektiv den die Strahlen begrenzenden Schlitz auch für verschiedene Strahlgeschwindigkeiten auf einer Stelle der photographischen Platte scharf abbildet. Im Gegensatz hierzu wäre der Astonsche Massenspektrograph ein achromatischer Prismensatz, der keinerlei Abbildung im optischen Sinne liefert. Außer der Erhöhung der Schärfe und Intensität der Bilder weist die hier vorgeschlagene Anordnung noch eine Reihe weiterer Vorteile auf.

Einleitung. Die allgemeinste Methode der Kanalstrahlanalyse ist die Parabelmethode, da sie gleichzeitig eine Analyse nach Masse *und* Geschwindigkeit der Teilchen liefert. Wenn es sich aber nur um die Genauigkeit der Massenmessung (Bestimmung der Massendefekte bei Isotopen) handelt, stellen sich der Parabelmethode ernste Schwierigkeiten entgegen. Eine Erhöhung der Genauigkeit und des Auflösungsvermögens ist nur durch Verringerung der Lochblende und damit durch starke Erhöhung der Primärintensität möglich. Auch dann noch ist eine genaue Ausmessung dadurch erschwert, daß infolge des „Halbschattens" die Parabelspur keine scharfen Ränder besitzt. Aston und Dempster haben daher zwei verschiedene „Fokussierungs"-Methoden ausgearbeitet, die es ermöglichen, die Schwärzungsintensität zu steigern, ohne die Primärintensität zu erhöhen. Aston benutzt *nur* die *Prismen*-Wirkung der Ablenkfelder (elektrisches Radialfeld und homogenes Magnetfeld), um Geschwindigkeitsfokussierung zu erreichen, während Dempster *nur* die *Linsen*-Wirkung, und zwar eines Magnetfeldes nach 180° Ablenkung verwendet, um Richtungsfokussierung zu erhalten. Aston muß daher Strahlen möglichst gleicher Richtung verwenden, was durch Ausblendung eines Strahlenbündels durch zwei enge Kollimatorschlitze zu erreichen gesucht wird; während bei der Dempster-Methode Strahlen möglichst gleicher Geschwindigkeit (oder Energie) benutzt werden müssen.

Problemstellung. Wie in Spezialfällen schon früher, ganz allgemein aber vor kurzem von dem einen von uns [1]) gezeigt wurde, wirken ein elektrisches Radialfeld oder ein homogenes Magnetfeld stets wie eine Kom-

[1]) R. Herzog, ZS. f. Phys. **89**, 447, 1934.

bination aus einem Prisma und einer Zylinderlinse. Wenn wir also einen Kanalstrahl oder Elektronenstrahl, der Teilchen verschiedener Geschwindigkeiten enthält, mit einem Strahl weißen Lichtes vergleichen, muß es durch eine geeignete Kombination zweier solcher Linsen möglich sein, eine achromatische Abbildung des die Strahlen begrenzenden Schlitzes zu erhalten; wenigstens für eine bestimmte Masse der Strahlteilchen. Anders als ein Strahl weißen Lichtes enthält aber ein Kanalstrahl noch eine zweite unabhängige Veränderliche, nämlich die Masse der Strahlteilchen. In bezug auf diese soll ein Massenspektrograph gerade möglichst große Dispersion zeigen.

Es ist also zu untersuchen, ob es möglich ist, eine Anordnung anzugeben, bei der für alle Massen eines Kanalstrahles sowohl Geschwindigkeits- wie Richtungsfokussierung (achromatische Abbildung) stattfindet. Verglichen mit einer solchen Anordnung stellt die Astonsche ein unscharf eingestelltes Instrument dar, die zwar durch Verwendung zweier Prismen verschiedener Dispersion Achromasie, aber keine Abbildung erreicht, da die Linsenwirkung der Ablenkfelder vernachlässigt wird. Die Dempstersche Anordnung hingegen kann, da sie nur *eine* Linse verwendet, keine achromatische Abbildung, sondern nur eine solche für monochromatische Strahlen erreichen.

Eine Anordnung mit doppelter Fokussierung wurde für einen Spezialfall von Bartky und Dempster[1]) angegeben und von Bondy und Popper[2]) für Ionenstrahlen und von Shaw[3]) für Elektronenstrahlen realisiert. Sie stellt eine Erweiterung der ursprünglichen Dempster-Anordnung dar und kann noch in bezug auf die Lagen von Gegenstand- und Bildschlitz verallgemeinert werden, wie von dem einen von uns[4]) gezeigt wurde. Die verschiedenen Massen eines Ionenstrahles müssen durch Variation der Felder nacheinander auf den Endschlitz gebracht werden. Die Anordnung ist jedoch nur für Anodenstrahlen verwendbar, da Kanalstrahlen aus einer Gasentladungsröhre zu große Geschwindigkeitsdispersion aufweisen und eine Begrenzung derselben, ähnlich wie bei der Astonschen Apparatur, hier nicht erfolgen kann.

Um diese Beschränkungen zu vermeiden, und um eine photographische Aufnahme des Massenspektrums zu ermöglichen, empfiehlt sich eine achromatische Abbildung durch zwei *hintereinander* gestellte Felder, die im folgenden untersucht werden soll.

---

[1]) W. Bartky u. A. J. Dempster, Phys. Rev. **33**, 1019, 1929. — [2]) H. Bondy u. K. Popper, Ann. d. Phys. **17**, 425, 1933. — [3]) A. E. Shaw, Phys. Rev. **44**, 1006, 1933. — [4]) R. Herzog, a. a. O.

Achromatische Abbildung durch Kanalstrahlen (Geschwindigkeits- und Richtungsfokussierung). Wir nehmen an, ein vom Schlitz S'_e (siehe Fig. 1) ausgehendes Strahlenbündel passiere zuerst ein radiales elektrisches Feld vom Öffnungswinkel Φ_e und mittleren Radius a_e. In der Distanz Δ nach dem Ende des elektrischen Feldes betrete das Bündel ein homogenes Magnetfeld unter dem Einfallwinkel ε'. Es wird im folgenden untersucht, wo das Bild des Schlitzes S'_e liegt und welche Polschuhbegrenzung das Magnetfeld besitzen muß, damit für alle Massen auch Geschwindigkeitsfokussierung

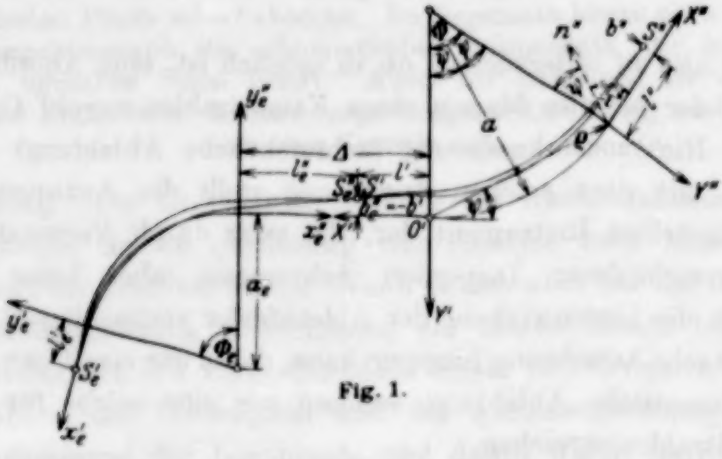


Fig. 1.

auftritt. Hierbei bedienen wir uns der Abbildungsgleichungen, die von dem einen von uns[1]) entwickelt wurden. [Die in eckige Klammern gesetzten Gleichungsnummern beziehen sich auf diese Arbeit.]

Die Lage und Bezeichnung der Koordinatenachsen ist aus der Fig. 1 zu entnehmen. Der Schlitz S'_e besitzt die Weite s, d. h. die Quellpunkte der Strahlen haben die Ordinaten $b'_e \leqq \frac{1}{2} s$. Das elektrische Feld entwirft von S'_e das Bild S''_e, das selbst wieder das Objekt S' für die Abbildung durch das Magnetfeld ist. Dieses entwirft das Bild S'', das auf der photographischen Platte liegen soll. Wie aus der Fig. 1 leicht ersichtlich ist, besteht zwischen den Koordinaten des Bildraumes des elektrischen Feldes und den Koordinaten des Objektraumes des magnetischen Feldes der einfache Zusammenhang:

$$l''_e = \Delta - l', \tag{1}$$

$$b''_e = -b'. \tag{2}$$

Die Lage der Bilder ergibt sich für das elektrische Feld aus

$$(l''_e - g_e) \cdot (l'_e - g_e) = f_e^2 \qquad [31\,e]$$

[1]) R. Herzog, a. a. O.

und

$$b''_e = a_e\left(\beta + \frac{1}{2}\gamma\right)\left(1 + \frac{f_e}{(l'_e - g_e)}\right) - b'_e \frac{f_e}{l'_e - g_e} \qquad [34e]$$

und für das magnetische Feld aus

$$(l' - g') \cdot (l'' - g'') = f^2 \qquad [48]$$

und unter Berücksichtigung von [18m] aus

$$b' = b'' \frac{g' - l'}{f} + (\beta + \gamma)\{a(1 - \cos\Phi) + l'[\sin\Phi + \tan\varepsilon'(1 - \cos\Phi)]\}. \qquad [50']$$

Hierin bedeuten g die Abszissen der Brennpunkte und f die Brennweiten; β ist die verhältnismäßige Geschwindigkeitsabweichung und γ die verhältnismäßige Massenabweichung. Wir berechnen aus den obigen Gleichungen b'' als Funktion von b'_e; hierzu setzen wir in (2) [34e] und [50'] ein und lösen nach b'' auf. Man erhält:

$$b'' = \frac{f}{g' - l'}\left\{b'_e \frac{f_e}{l'_e - g_e} - \beta\left[a_e\left(1 + \frac{f_e}{l'_e - g_e}\right) + a(1 - \cos\Phi) + l'[\sin\Phi + \tan\varepsilon'(1 - \cos\Phi)]\right] - \gamma\left[\frac{a_e}{2}\left(1 + \frac{f_e}{l'_e - g_e}\right) + a(1 - \cos\Phi) + l'[\sin\Phi + \tan\varepsilon'(1 - \cos\Phi)]\right]\right\}. \qquad (3)$$

Zur Abkürzung führen wir

$$K = a_e\left(1 + \frac{f_e}{l'_e - g_e}\right) = a_e\left(1 + \frac{\Delta - l' - g_e}{f_e}\right) \qquad (4)$$

(unter Berücksichtigung von [31e] und (1)) ein. Geschwindigkeitsfokussierung wird dann erreicht, wenn b'' von β unabhängig ist, also wenn der Koeffizient von β verschwindet. Wir erhalten also als Bedingung für Geschwindigkeitsfokussierung die Gleichung

$$K + a(1 - \cos\Phi) + l'[\sin\Phi + \tan\varepsilon'(1 - \cos\Phi)] = 0. \qquad (5)$$

Setzt man dies in (3) ein, so erhält man

$$b'' = \frac{f}{g' - l'} \cdot \frac{f_e}{l'_e - g_e} b'_e + \gamma \cdot \frac{1}{2} K \frac{f}{g' - l'}. \qquad (6)$$

Diese Gleichung ermöglicht uns die Berechnung der „reduzierten Auflösung" d; darunter verstehen wir das Verhältnis des Koeffizienten von γ zur Bildbreite. Für letztere erhält man aus (6) den Wert

$$2b'' = \frac{f}{g' - l'} \cdot \frac{f_e}{l'_e - g_e} \cdot s. \qquad (7)$$

Setzt man für K den ersten Wert von Gleichung (4) ein, so erhält man

$$d = \frac{a_e}{2s}\left(1 + \frac{l'_e - g_e}{f_e}\right). \tag{8}$$

Man sieht, daß die Auflösung dann sehr groß wird, wenn $l'_e - g_e \gg f_e$ ist; in diesem Falle würde nämlich das elektrische Feld ein stark verkleinertes Bild S''_e entwerfen. Die obige Bedingung läßt sich jedoch experimentell nur schwer erfüllen, da sie erstens eine große Apparaturlänge erfordern würde und zweitens, wie sich gleich zeigen wird, die Polschuhbegrenzung eine komplizierte Kurve ist. Man wird sich mit $l'_e = g_e$ begnügen müssen, welcher Spezialfall gesondert behandelt wird. Das bemerkenswerte Ergebnis von Gleichung (8) besteht darin, daß die reduzierte Auflösung von Δ, ε', Φ und namentlich auch vom Bahnradius a im magnetischen Felde unabhängig ist. Sie ist umgekehrt proportional der Schlitzbreite und proportional dem mittleren Bahnradius im elektrischen Felde, der ebenfalls konstant ist. Insbesondere ist sie unabhängig von der Masse der Teilchen. Zwei Massen sind gerade noch trennbar, wenn

$$\gamma = \frac{\Delta m}{m} = \frac{1}{d} \quad \text{oder} \quad \Delta m = m\,\frac{2s}{a_e} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{l'_e - g_e}{f_e}\right)}. \tag{9}$$

Die gerade noch trennbare Massendifferenz ist also der Masse proportional und wird vor allem dann sehr klein, wenn $s \ll a_e$ ist.

Berechnung der Polschuhform. Die Geschwindigkeitsfokussierungsbedingung (5) liefert einen Zusammenhang zwischen dem Bahnradius a und dem Ablenkwinkel Φ der Strahlen im Magnetfelde. Im Falle von elektrometrischen Messungen mit festem Strahlenweg kann man aus (5) den erforderlichen Ablenkwinkel Φ berechnen.

Will man jedoch ein Massenspektrum photographisch aufnehmen, so muß die Bedingung (5) für alle Massen, also für beliebige a erfüllt sein, was eine bestimmte Polschuhform erfordert. Um diese untersuchen zu können, führen wir die Polarkoordinaten ϱ und ψ (siehe Fig. 1) ein durch die Gleichungen:

$$\varrho = 2\,a \sin \psi; \tag{10}$$

$$\psi = \tfrac{1}{2}\,\Phi. \tag{11}$$

Setzt man diese in (5) ein, so erhält man die Gleichung der Polschuhform in Polarkoordinaten:

$$\varrho = -\frac{K}{\sin \psi} - \frac{2\,l'}{\cos \varepsilon'} \cdot \cos(\psi - \varepsilon'). \tag{12}$$

Fig. 2 zeigt in einem Beispiel die punktweite Konstruktion dieser Kurve. $\overline{OC} = K/\sin\psi$, $\overline{OS'} = l'$ (in dem in der Fig. 2 angenommenen Falle negativ), $\overline{OM} = l'/\cos\varepsilon'$, $\overline{OA} = 2l' \cdot \cos(\psi - \varepsilon')/\cos\varepsilon'$. $\overline{OA}$ ist daher eine Sehne in dem Kreise, dessen Mittelpunkt M ist und der durch 0 geht. Da l' negativ angenommen wurde, ist $\overline{OA}$ negativ und $\varrho = \overline{OB}$, wobei $\overline{AB} = \overline{OC}$ ist. Ein Stück der sich so ergebenden Schleifenkurve (allgemeinere Ophiuride) stellt die Polschuhbegrenzung dar. Außerdem ist in der Figur für einen beliebig angenommenen Radius die Kreisbahn im Magnetfeld eingezeichnet. Nach Durchlaufen des Ablenkwinkels Φ, der

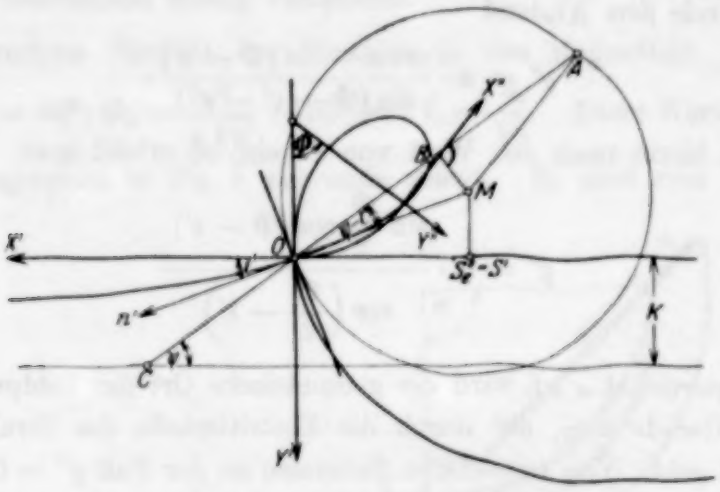


Fig. 2.

durch die Schnittpunkte der Kreisbahn mit der Polschuhbegrenzung gegeben ist, geht die Bahn in die Tangente X'' über, auf der das Bild S'' liegt.

Die Herstellung einer derartigen Polschuhform wäre recht umständlich und mühsam; es gibt jedoch verschiedene Spezialfälle, wo die Polschuhbegrenzung in eine Gerade ausartet. Es sei hier zunächst der naheliegende Fall $l' = 0$ erwähnt, dem jedoch keine praktische Bedeutung zukommt, da in diesem Falle das Bild S'' im Unendlichen liegt. Dies ergibt sich leicht aus den Gleichungen [45'] und [48]; denn in diesem Falle ist, wie eine einfache Konstruktion zeigt, $(\Phi - \varepsilon'') = \frac{\pi}{2}$. Die zweite Möglichkeit ist jedoch praktisch realisierbar und wird im folgenden besonders behandelt.

Spezialfall $l' =$ unendlich. In diesem Falle muß in (5) der Koeffizient von l' verschwinden, wobei jedoch noch zu beachten ist, daß l' auch in K enthalten ist. Es lautet also in diesem Falle die Bedingung für Geschwindigkeitsfokussierung:

$$\frac{a_e}{f_e} = \sin\Phi + \tan\varepsilon'(1 - \cos\Phi). \qquad (5_\infty)$$

Bemerkenswert an dieser Gleichung ist, daß in ihr a nicht mehr vorkommt, also Φ konstant ist. Die Polschuhbegrenzung wird daher auch in diesem Falle eine Gerade sein, die durch die Eintrittsstelle des Strahles geht und die Richtung $\psi = \frac{1}{2}\Phi$ besitzt. Der Austrittswinkel ergibt sich zu

$$\varepsilon'' = \frac{\Phi}{2} - \frac{\pi}{2}. \tag{13}$$

Es ist jetzt noch erforderlich, den geometrischen Ort der Bildpunkte S'' zu berechnen. Da für die Abbildung durch das Magnetfeld das Objekt im Unendlichen liegt, befindet sich das Bild im Brennpunkt. Dieser besitzt vom Feldende den Abstand

$$g'' = a \cdot \frac{\cos\varepsilon'' \cdot \cos(\Phi - \varepsilon')}{\sin(\Phi - \varepsilon' - \varepsilon'')}. \tag{45''}$$

Setzt man hierin noch den Wert von ε'' ein, so erhält man

$$g'' = a \cdot \frac{\sin\frac{\Phi}{2}\cos(\Phi - \varepsilon')}{\cos\left(\frac{\Phi}{2} - \varepsilon'\right)}.$$

Da g'' proportional a ist, wird der geometrische Ort der Bildpunkte ebenfalls eine Gerade sein, die durch die Eintrittsstelle des Strahles in das Magnetfeld geht. Von besonderem Interesse ist der Fall $g'' = 0$, da dieser die kleinste Apparatur erfordert und vermeidet, daß die Strahlen beim Austritt das Streufeld passieren müssen. Ferner wird in diesem Falle die photographische Platte unter dem steilsten Winkel getroffen. Die Bedingung für $g'' = 0$ lautet:

$$\varepsilon' = \Phi \pm \frac{\pi}{2}, \tag{14}$$

praktisch kommt jedoch nur das untere Vorzeichen in Frage. Es vereinfacht sich dann die Fokussierungsbedingung (5_∞) zu

$$\frac{a_e}{f_e} = \tan\frac{\Phi}{2}.$$

Setzt man für f_e den Wert

$$f_e = \frac{a_e}{\sqrt{2}\sin(\sqrt{2}\,\Phi_e)} \tag{30 e}$$

ein, so erhält man schließlich

$$\tan\psi = \sqrt{2}\cdot\sin(\sqrt{2}\,\Phi_e). \tag{15}$$

Es ist jetzt noch zu berechnen, in welcher Distanz l'_e sich der Schlitz S'_e vor dem elektrischen Felde befinden muß. Damit das Bild im Unendlichen

liegt, muß der Schlitz im vorderen Brennpunkt sein, der von dem Felde die Distanz g_e besitzt; diese findet man zu

$$l'_e = g_e = \frac{a_e}{\sqrt{2}} \cdot \cot(\sqrt{2}\,\Phi_e). \qquad [26\,e]$$

Die Distanz Δ zwischen den Feldern ist gleichgültig und muß bloß so groß gewählt werden, daß das magnetische Streufeld an der Stelle des elektrischen Feldes vernachlässigbar ist.

Es seien noch zwei Spezialfälle hervorgehoben, deren experimentelle Ausführung besonderen Erfolg verspricht.

1. Senkrechter Eintritt der Strahlen in das Magnetfeld. $\varepsilon' = 0$; $\Phi = 90^0$; $\psi = 45^0$; $\Phi_e = \frac{\pi}{4\sqrt{2}} = 31^0\,50'$; $l'_e = \frac{a_e}{\sqrt{2}}$. Diese Werte wurden dem Spektrographen in Fig. 3 zugrunde gelegt. Es sind zwei Strahlen-

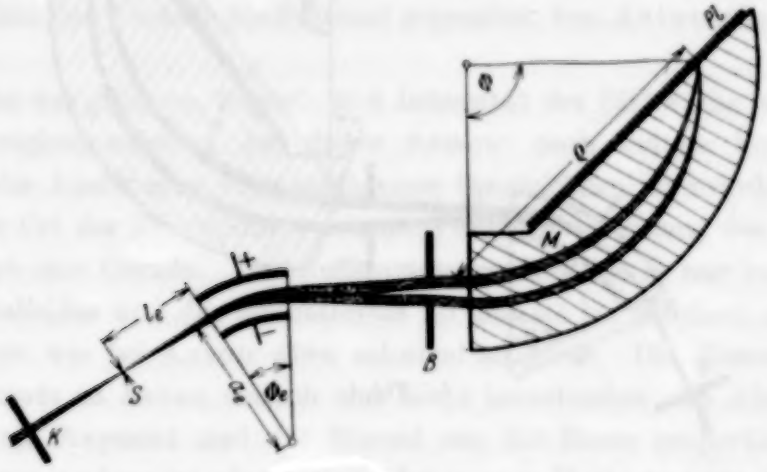


Fig. 3.

bündel verschiedener Geschwindigkeit schematisch eingezeichnet, die den Strahlengang deutlich machen.

2. Möglichst steiles Auftreffen der Strahlen auf die Platte. Wie aus Gleichung (15) ersichtlich ist, hat ψ seinen größten Wert für $\sqrt{2}\,\Phi_e = \frac{1}{2}\pi$; es ist dann $\Phi_e = 63^0\,39'$; $\psi = 54^0\,44'$; $\Phi = 109^0\,28'$; $\varepsilon' = 19^0\,28'$; $l'_e = 0$. Dieser Fall wird in Fig. 4 gezeigt.

Massenskale. Wählen wir als Bezugspunkt die Eintrittsstelle der Strahlen in das Magnetfeld und bezeichnen die Koordinate einer Linie mit $\varrho = 2a \sin\frac{\Phi}{2}$ [siehe Gleichung (10)], so wird ϱ proportional a, da Φ konstant ist. Bezeichnet man mit X die Spannung am radialen Felde

in Volt, mit r_1 und r_2 die Plattenradien und mit H die magnetische Feldstärke, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{c}{H}\cdot\sqrt{\frac{X}{e\cdot\ln\frac{r_1}{r_2}}}\cdot\sqrt{m}, \\ \text{oder} \\ m &= \frac{H^2}{c^2}\,\frac{e\cdot\ln\frac{r_1}{r_2}}{X}\,\frac{1}{4\sin^2\frac{\Phi}{2}}\cdot\varrho^2. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Die Masse ist also dem Quadrat des Abstandes proportional.

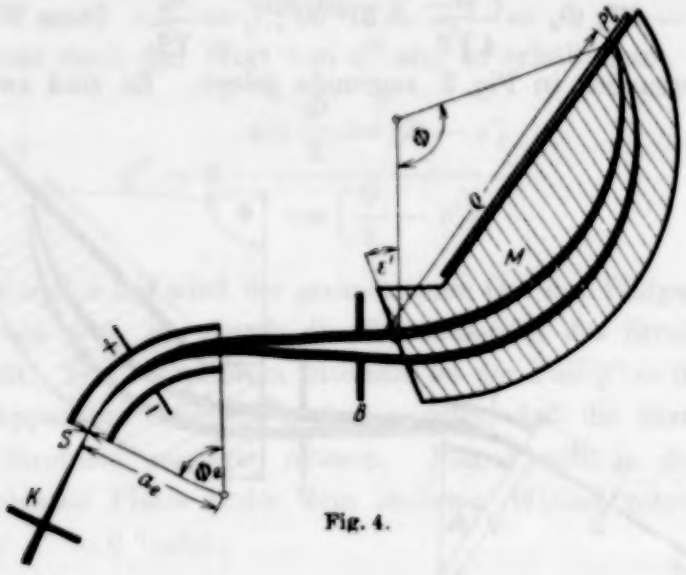


Fig. 4.

Es sei noch die Linienbreite berechnet. Diese erhält man am einfachsten auf folgende Weise: Aus Gleichung (16) folgt

$$\frac{\Delta m}{m} = 2\,\frac{\Delta\varrho}{\varrho},$$

setzt man dies in Gleichung (9) ein, so erhält man für diesen Spezialfall ($l'_e = g_e$):

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho} = \frac{s}{a_e}.$$

Die Linienbreite nimmt also gegen den Rand der Platte proportional ϱ zu. Das verhältnismäßige Auflösungsvermögen $\frac{\Delta m}{m}$ bleibt jedoch nach Gleichung (9) konstant.

Zusammenfassung. Es wird gezeigt, daß sich in einer geeigneten Kombination eines elektrischen Radialfeldes und eines homogenen Magnetfeldes sowohl Geschwindigkeits- wie Richtungsfokussierung eines Bündels geladener Teilchen verschiedener Geschwindigkeiten (Kanalstrahlen) erreichen läßt. Die Bedingung für Geschwindigkeitsfokussierung für beliebige Massen der Strahlteilchen legt die Polschuhform des Magnetfeldes fest. Diese ist im allgemeinen bei beliebigem Ablenkwinkel im elektrischen Radialfeld eine komplizierte Schleifenkurve, die aber in gewissen Spezialfällen in eine Gerade ausartet. Da hierbei Strahlen verschiedener Masse auf verschiedenen Punkten fokussiert werden, stellt die Anordnung einen Massenspektrographen dar, der gegenüber dem Astonschen den Vorteil der zusätzlichen Richtungsfokussierung besitzt. Ähnlich wie Aston gegenüber der Parabelmethode Erhöhung der Intensität und Meßgenauigkeit durch Geschwindigkeitsfokussierung erreichte, sollte der hier vorgeschlagene Massenspektrograph durch die zusätzliche Richtungsfokussierung dieselben Vorteile noch einmal gegenüber dem Astonschen Apparat besitzen.

Außer der größeren Schärfe und Intensität der Bilder, die eine höhere Meßgenauigkeit zulassen, hat dieser Apparat noch weitere Vorteile: In den für die Ausführung vorgeschlagenen Spezialfällen ist sowohl der geometrische Ort der Brennpunkte wie die Polschuhbegrenzung des Magneten in Strenge eine Gerade. Das Auflösungsvermögen hängt nur vom Radius des Radialfeldes und der Schlitzbreite ab und ist bei gleichen Apparaturkonstanten wie bei Aston etwa zehnmal so groß. Die Massenskale ist im Gegensatz zu Aston einfach und leicht berechenbar; die Abstände der Linien vom Fixpunkt sind der Wurzel aus der Masse proportional. Das Auflösungsvermögen ist aber entlang der ganzen Platte und für alle Massen konstant. Ferner ist der Winkel, unter dem die Strahlen die photographische Platte treffen, für alle Massen konstant und bedeutend größer als bei Aston. Da aber der Ablenkwinkel im Magnetfelde nur etwa die Hälfte des von Dempster oder Bainbridge benutzten Winkels von 180° beträgt, ist das erforderliche Magnetfeld entsprechend kleiner.

Der österreichisch-deutschen Wissenschaftshilfe sei für die Verleihung eines Forschungsstipendiums an den einen von uns (R. Herzog) hier wärmstens gedankt.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

Pulverfiguren des magnetisierten Eiseneinkristalls.

Von S. Kaya in Sapporo, Japan.

Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1934.)

Die Pulverfiguren des magnetisierten Eiseneinkristalls werden an der Würfelfläche beobachtet. Es zeigt sich, daß diese Figuren in ganz regelmäßiger Weise mit dem Magnetisierungszustand verbunden sind. Die Entstehung der Figuren läßt sich auf die mit der Magnetostriktion zusammenhängende elastische Spannung zurückführen.

Die Pulverfiguren der ferromagnetischen Kristalle sind seit ihrer Entdeckung von Hámos und Thiessen[1]) schon von vielen Forschern[2]) an verschiedenen Materialien untersucht worden. Die verhältnismäßig komplizierten Figuren zeigen uns, daß wir noch nicht in der Lage sind, eine Erklärung für ihren Entstehungsmechanismus vorzuschlagen. Bitter hat ohne an der regulären Kristallfläche ausgeführte Beobachtungen vermutet, daß die in den Figuren auftretende Linienrichtung mit der der leichtesten Magnetisierung einen gewissen Zusammenhang habe. In der Tat hat Akulov an dem Eiseneinkristall gezeigt, daß seine Vermutung zutreffend ist. Aber man könnte daran zweifeln, daß die von Akulov beobachteten Linien (von ihm *S*-Linien genannt) und die von Bitter und Becker beobachteten ganz dieselben seien, weil der Linienabstand der Akulovschen *S*-Linien in ihrer Größenordnung vielfach kleiner ist als der von den letzteren Forschern beobachtete. Die folgende Untersuchung ist ausgeführt worden, um die Linienrichtung bei Eiseneinkristallen röntgenographisch zu bestimmen und die ganze Erscheinung noch vollständiger zu beobachten.

Das zu diesem Zwecke geeignete Pulver soll, wie einleuchtend, möglichst fein und sehr leicht magnetisierbar sein. Ich habe in einer mit fließendem Wasser gekühlten Glasröhre einen Draht aus elektrolytischem Eisen in Wasserstoffatmosphäre durch einen starken elektrischen Strom soweit erhitzt, bis sich eine beträchtliche Menge verdampfenden Eisens an der Röhrenwand niederschlug. Das von der Wand gesammelte schwarze Pulver ist zu diesem Zwecke besonders geeignet, falls Propylalkohol damit nicht zu stark gemischt ist.

Der hier gebrauchte Eiseneinkristall ist aus im Vakuum geschmolzenem elektrolytischen Eisen hergestellt. Aus der Kristallplatte wird eine Kreis-

---

[1]) L. v. Hámos u. P. A. Thiessen, ZS. f. Phys. **71**, 422, 1931. — [2]) F. Bitter, Phys. Rev. **38**, 1903, 1931; **41**, 507, 1932; N. Akulov u. M. Degtiar, Ann. d. Phys. **15**, 750, 1932; R. Becker u. W. Freundlich, ZS. f. Phys. **80**, 292, 1933; K. J. Sixtus, Phys. Rev. **44**, 46, 1933.

scheibe von 20 mm Durchmesser und 4 mm Dicke sorgfältig ausgeschnitten. Die Magnetisierung dieser Scheibe erfolgt zwischen den Polen des dazu gebauten kleinen Elektromagneten. Um die Überlegungen möglichst zu vereinfachen, haben wir aus vielen Kristallen einen gewählt, dessen Fläche nahezu in (001) liegt. Die Richtungskosinusse der Flächennormale der hier verwendeten Kristallscheibe gegen die drei Kantenrichtungen sind 0,002, 0,120 und 0,994: ihr Winkelabstand von der (001)-Fläche ist für den vorliegenden Zweck wohl zu vernachlässigen.

Beobachtungsresultat.

Die ganzen Erscheinungen können sich in vier Arten aufspalten lassen, in denen zu jeder Art ganz eigentümliche Figuren auftreten. Magnetisiert man die Probe mit dem Elektromagneten allmählich stärker, so steigt die Magnetisierungskurve anfangs langsam auf. In diesem Zustand zeigen sich keine regelmäßigen Figuren. (Dies wollen wir die Figur erster Art nennen.) Im nächsten Zustand, wo die Magnetisierungskurve mit der zunehmenden Feldstärke sehr steil aufsteigt, bildet sich die Figur zweiter Art aus. Im dritten Zustand, in dem die Magnetisierungskurve plötzliche Richtungsänderung erfährt und sehr langsam aufsteigt, treten auf der Figur zweiter Art ganz deutlich andere Linien auf, die bis in die Nähe der Sättigung bestehen bleiben. Im vierten Zustand ist die Probe schon gesättigt, und man kann rechtwinklig zur Feldrichtung verlaufende, ziemlich unregelmäßige gebrochene Linien sehen. Um dies deutlich zu zeigen, habe ich in Fig. 1 die vier Zustände auf der Magnetisierungskurve gekennzeichnet. Betrachten wir jetzt diese verschiedenen Arten der Figuren der Reihe nach hintereinander.

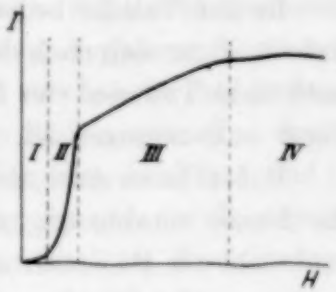


Fig. 1.

1. Im ersten Zustand der Magnetisierung konnte ich keine regelmäßige Figur erhalten, trotzdem ist es Akulov gelungen, eine eigentümliche Figur mit weißen Linien im unmagnetisierten Zustand auszubilden (Akulovsche Fig. 4).

2. Pulverfigur zweiter Art. Die Probe, die 4 Stunden lang in Wasserstoffatmosphäre bei 800° C angelassen und dann bis auf Zimmertemperatur langsam abgekühlt wurde, zeigte in diesem Zustand keine regelmäßige Figur. Poliert man aber ihre Oberfläche ganz leicht, so kann es uns bald gelingen, eine feine Pulverfigur herzustellen. Wie in Fig. 2 gezeigt ist,

laufen die Linien parallel zu beiden Tetragonalrichtungen [100] und [010], in einem Fall sind alle Linien zu [100] (Fig. 3), in einem anderen Fall aber zu [010] parallel (Fig. 4). Der Linienabstand ist in allen Fällen konstant, und zwar immer 0,012 mm. Hierbei ist besonders bemerkenswert, daß die Polierrichtung auf der Figur eine wichtige Rolle spielt. Weil das Verhältnis etwas kompliziert ist, zeige ich hier eine Tabelle, um die Umstände möglichst einfach erkennen zu können.

Tabelle 1.
Linienbild zweiter Art in der (001)-Ebene.

Polierrichtung	Magnetisierungsrichtung	Linienrichtung vor der Entmagnetisierung	Linienrichtung nach der Entmagnetisierung
[100]	[100]	[100] + [010]	[010]
[100]	[110]	[010]	[010]
[100]	[010]	[010]	[010]
[110]	[100]	unregelmäßig	[010]
[110]	[110]	unregelmäßig	[010] + [100]
[110]	[110]	[100] + [010]	[100] + [010]
keine Vorzugsrichtung	[100]	[100] + [010]	[010]
„	[110]	[100] + [010]	[100] + [010]
„	[010]	[100] + [010]	[100]

In der Tabelle bedeutet „vor" oder „nach der Entmagnetisierung", daß die Figur sich nach dem Polieren gleich ausbilden läßt oder die Scheibe nach dem Polieren von hoher Feldstärke entmagnetisiert und darauf die Figur aufgenommen ist.

Poliert man nun die Scheibe parallel zur [100]-Richtung, so laufen die Linien unabhängig von der Magnetisierungsrichtung im allgemeinen senkrecht zur Polierrichtung, das ist [010]. Nur eine Ausnahme tritt dabei auf, wenn die Scheibe vor der Entmagnetisierung parallel zur Polierungsrichtung magnetisiert ist. Hier entstehen die zur Polierrichtung parallelen Linien, die aber nach der vollständigen Entmagnetisierung nicht mehr beobachtbar sind. Poliert man im nächsten Fall die Scheibe parallel zur [110]-Richtung, so sind die Linien nicht so deutlich wie früher. Nach der Entmagnetisierung ordnen sich aber die Linien parallel zu beiden Tetragonalrichtungen ganz regelmäßig, von denen die zur Magnetisierungsrichtung senkrechten die anderen überwiegen. Wird die Scheibe diesmal in der Weise abgeschliffen, daß keine Vorzugsrichtung darin entsteht, so sind die Linien vor der Entmagnetisierung parallel zu beiden Tetragonalrichtungen, und die darauf folgende Entmagnetisierung läßt die zur Feldrichtung senkrechten Linien die anderen überwiegen.

Ganz eigentümlich in dieser Hinsicht ist, daß die Magnetisierungsintensität keinen Einfluß auf den Linienabstand ausübt; er behält nämlich

seinen Wert 0,012 mm während des ganzen Magnetisierungszustandes bei. Die einzige Veränderung, die das Bild durch die zunehmende Intensität erleidet, besteht darin, daß es merklich schöner wird.

3. Pulverfigur dritter Art. Magnetisiert man die Kristallscheibe parallel zu einer der Digonalrichtungen so weit, daß die Magnetisierungskurve ihre Richtung zu ändern anfängt, nämlich die Magnetisierungsintensität etwa 1200 erreicht, so bilden sich auf der Figur zweiter Art zu dem Feld senkrechte, d. h. andere, der Digonalrichtung [$\bar{1}10$] parallele Linien aus, deren Abstand ungefähr 0,5 mm ist. Mit zunehmender Magnetisierung treten diese Linien noch deutlicher hervor, und ihre Zahl vermehrt sich allmählich, trotzdem hier besonders darauf aufmerksam gemacht werden muß, daß sich die Lage jeder Linie mit der Magnetisierungsänderung nicht verschiebt. Im starken Feld verschwindet die Figur zweiter Art vollständig, und im noch stärkeren Feld entartet die Figur dritter Art selbst allmählich. Fig. 5 bis 10 zeigen der Reihe nach die oben beschriebenen Änderungen der an einer Stelle der Scheibe aufgenommenen Figuren. Diese Figuren sind in folgender Weise gewonnen: nach einer Aufnahme wird die Figur mit Alkohol verwischt und darauf wird ein neues, höheres Feld als früher eingeschaltet. Nach jeder Aufnahme wird die Scheibe nicht entmagnetisiert. Wie aus den Figuren klar ist, verschiebt solches Verfahren keineswegs die Linienlagen. Wenn die Scheibe aber einmal von hohem Feld entmagnetisiert wird, bilden sich die Linien an anderen Stellen aus. Von diesem Umstand überzeugt man sich leicht durch den Vergleich der Fig. 7 und 11.

Magnetisiert man die Probe in der Richtung, die von der Tetragonalrichtung ungefähr um 10° abweicht, so laufen sämtliche Erscheinungen auch parallel zur vorigen. Der Unterschied dagegen besteht nur darin, daß die zur Digonalrichtung parallelen (gegen das Feld um 55° geneigten) Linien bei noch stärkerer Magnetisierungsintensität anfangen aufzutreten und zahlenmäßig viel weniger sind. Diese Linien verschwinden in ganz eigentümlicher Weise, wie man in Fig. 12 bis 15 sieht.

Magnetisiert man jetzt die Probe in Tetragonalrichtung, so zeigt sich hier die Figur dritter Art gar nicht, wie schon aus der Gestalt ihrer Magnetisierungskurve zu erwarten war.

Bemerkenswert ist, daß die oben beschriebenen Erscheinungen durch das Abschleifen der Oberfläche nicht beeinflußt werden.

4. Pulverfigur vierter Art. Im Sättigungszustand bilden sich senkrecht zur Feldrichtung verhältnismäßig unregelmäßige Streifen (Fig. 16) aus, die in sämtlichen Magnetisierungsrichtungen dasselbe Aussehen zeigen. Hier erscheint auch der Einfluß des Abschleifens der Oberfläche gar nicht.

Aus den oben erwähnten Beobachtungen an der (001)-Ebene haben wir bestätigt, daß die Linien zweiter Art in den Richtungen [100] und [010] auftreten und daß die Linien dritter Art mit den Richtungen [110] und [$\bar{1}$10] parallel laufen. Wie einleuchtend, reicht es nicht aus, mit den an einer Fläche ausgeführten Beobachtungen die Ebenen eindeutig zu bestimmen, in denen die Irregularitäten im magnetisierten Zustand existieren. Wir haben gerade zu diesem Zwecke eine Kristallscheibe hergestellt, auf welche die Richtungskosinusse dieser Flächennormale 0,334 : 0,339 und 0,874 sind. In dieser Fläche liegt gerade die Digonalachse [110]. Magnetisiert man die Scheibe nach der [110]-Richtung, so bildet sich im mittleren Feld eine gemischte Figur zweiter und dritter Art aus (Fig. 18 und 19). Die Linien zweiter Art laufen parallel zu beiden Querschnittlinien dieser Scheibe mit den Flächen (100) und (010). Die berechneten Winkel, welche die Magnetisierungsrichtung [110] mit diesen Querschnittlinien einschließt, stimmen mit den beobachteten sehr gut überein. Die Verbreiterung des Linienabstandes von 0,012 auf 0,028 mm kann man aber dadurch nicht erklären. Die Linien dritter Art stehen genau senkrecht zur Feldrichtung; dies zeigt, daß es sich hier um die (110)-Ebene handelt.

Diskussion der Ergebnisse.

Auf Grund der an zwei Kristallflächen beobachteten Tatsachen können wir wenigstens mit Sicherheit behaupten, daß die Linien zweiter Art mit den Würfelflächen, die dritter Art mit den Dodekaederflächen zusammenhängen. Die oben ausgeführten wenigen Beobachtungen genügen wohl nicht, um sämtliche Erscheinungen an verschiedenen Flächen erschöpfend zu beleuchten. Z. B. bildet sich, wie in Fig. 17 gezeigt ist, manchmal an einer Fläche eine schöne Punkt- oder dicke gebrochene Linienanordnung aus, die mit unserer Beobachtung nicht erklärt werden kann.

In Hinblick auf die gewonnenen Tatsachen werde ich im folgenden die Entstehungsmöglichkeiten der Figuren diskutieren. Worauf schon Akulov und Degtiar aufmerksam gemacht haben, zeigt das Linienbild eine Ähnlichkeit mit den durch die plastische Ausdehnung hervorgerufenen Gleitlinien; der Unterschied besteht nur darin, daß die vorigen reversibel, die letzteren irreversibel sind. Erinnern wir uns jetzt an den Magnetisierungsmechanismus im zweiten und dritten Magnetisationszustand. Im zweiten Zustand handelt es sich um das Umklappen der elementaren Gebiete nach den drei Kantenrichtungen, die der Feldrichtung nahe liegen. Magnetostriktion in diesem Zustand ist in allen Magnetisationsrichtungen (Längseffekt) immer positiv. Magnetisierungsenergie ist verbraucht, nur um die elastische Gegenkraft

zum Umklappen der elementaren Gebiete zu überwinden, weil die Drehung oder Grenzverschiebung des elementaren Gebietes eine Konfigurationsänderung der Umgebung fordert. Die Linien zweiter Art hängen wahrscheinlich mit den durch die elastische Gegenkraft hervorgerufenen feinen Irregularitäten des Kristallgitters zusammen, die sich in der Würfelfläche zusammendrängen. Die Häufungsstelle des Zwangszustandes hat natürlich eine andere Permeabilität als die ihrer Umgebung, und demzufolge wird das Eisenpulver hier zusammengezogen. Die Irregularitäten sollen sehr schwach sein, weil die dazu gebrauchte Energie im zweiten Magnetisierungszustand sehr gering ist. Daß die Linienbildung verhältnismäßig lange Dauer erfordert (wenigstens 1 Minute), erklärt diesen Umstand. Das Polieren der Oberfläche ändert die anfängliche Verteilung der elementaren Gebiete, und folglich auch die Spannungsverteilung nach der Magnetisation. Betreffs des Nichtvorhandenseins des regelmäßigen Bildes auf der angelassenen Oberfläche, kann ich jetzt nichts Sicheres sagen. Man könnte aber vermuten, daß dabei das Gitter der Oberfläche durch die Oxydation oder Gasbeladung stark verletzt ist und folglich keine regulären Bilder erhalten werden können.

Im dritten Zustand ist die Scheibe dadurch magnetisiert, daß sich die nach den drei Kantenrichtungen gerichteten Gruppen der elementaren Gebiete nach der Feldrichtung allmählich drehen. Die Drehungen der drei Gruppen nach der Feldrichtung gegeneinander rufen natürlich einen elastischen Zwangszustand hervor, dessen Häufungsfläche wohl die Dodekaederebene ist. Diese Überlegung widerspricht dem Resultat der Zugversuche von Tayler und Elam[1]), die die Gleitfläche des Eisenkristalls in (110) als nicht vorhanden nachweisen. Aber man könnte sich vorstellen, daß es sich hier um eine mikroskopische Spannung im Gegensatz zur dortigen makroskopischen handelt. Die Häufung der elastischen Spannungen in der Dodekaederfläche ist sehr stark, so daß die Figurenbildung nur einige Sekunden braucht.

Im Sättigungszustand verschwindet wieder der Zwangszustand, weil zwischen den ganz parallelen elementaren Gebieten keine Drehkraft und folglich auch keine Gegenkraft wirkt. Existiert aber im Kristall eine Stelle, deren Sättigungswert kleiner ist als der ihrer Umgebung, so zeigt die zum Feld senkrechte Querfläche, die diese Stelle enthält, einen höheren magnetischen Widerstand als ihre Umgebung. Diesen Umstand kann man dadurch versinnbildlichen, daß die Linien vierter Art sich manchmal nur

[1]) G. I. Tayler u. C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 337, 1926.

Feldrichtung →

Fig. 2. × 110.
Feldrichtung [110]. Polierung gleichmäßig.
$I = 700$ nach der Entmagnetisierung.

Fig. 3. × 110.
Feldrichtung [100]. Polierung [100].
$I = 700$ vor der Entmagnetisierung.

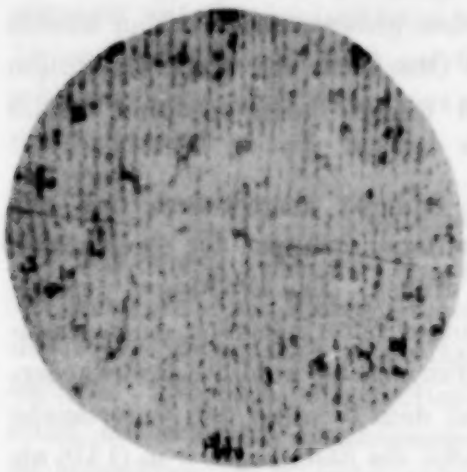


Fig. 4. × 110.
Feldrichtung [100]. Polierung [100].
$I = 700$ nach der Entmagnetisierung.

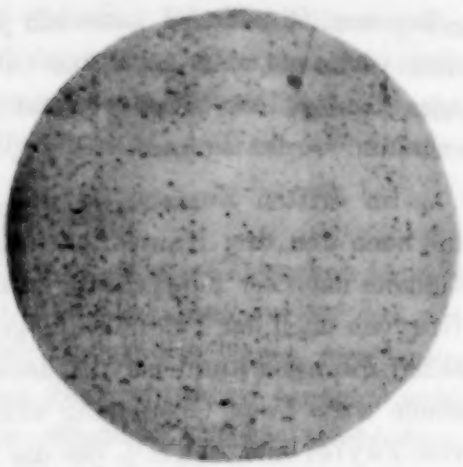


Fig. 5. × 35.
Feldrichtung [110]. $I = 1170$.

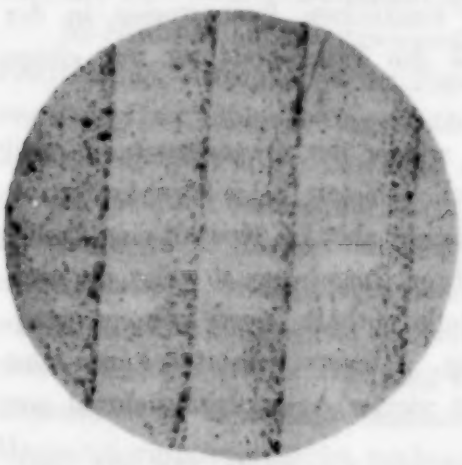


Fig 6. × 35.
Feldrichtung [110]. $I = 1220$.

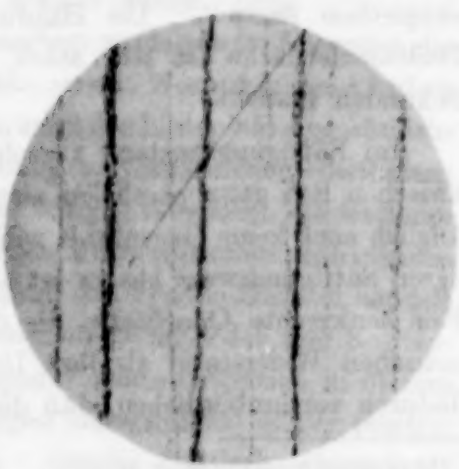


Fig. 7. × 35.
Feldrichtung [110]. $I = 1350$.

Feldrichtung ⟶

Fig. 8. × 35.
Feldrichtung [110]. $I = 1440$.

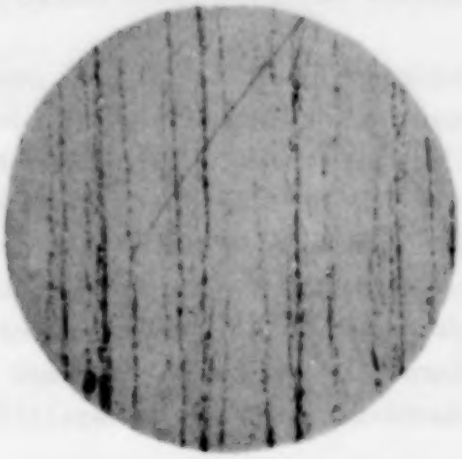


Fig. 9. × 35.
Feldrichtung [110]. $I = 1500$.

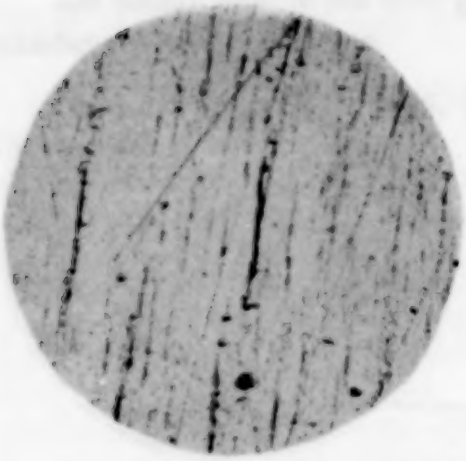


Fig. 10. × 35.
Feldrichtung [110]. Gesättigter Zustand.

Fig. 11. × 35.
Feldrichtung [110]. $I = 1350$.

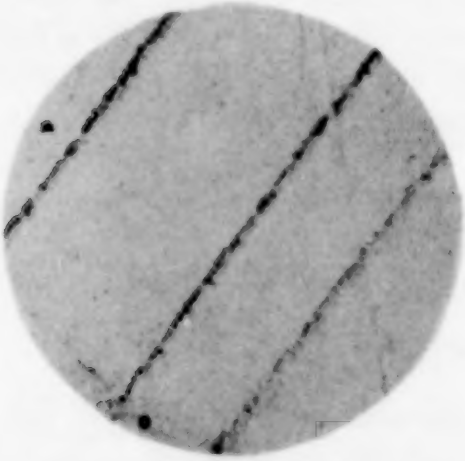


Fig. 12. × 35.
Feldrichtung 10° von [100]. $I = 1450$.

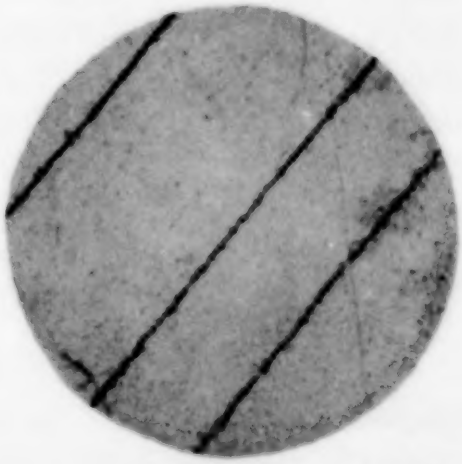


Fig. 13. × 35.
Feldrichtung 10° von [100]. $I = 1550$.

Feldrichtung ⟶

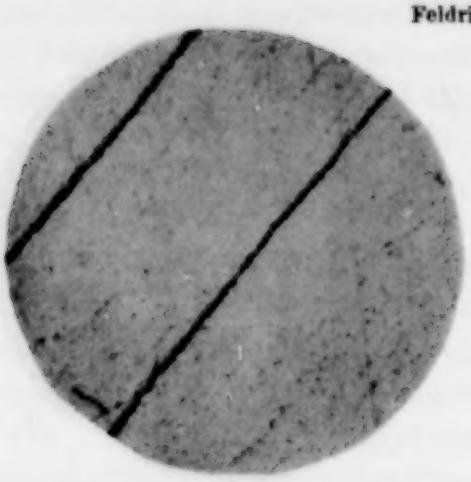


Fig. 14. × 35.
Feldrichtung 10° von [100]. $I = 1620$.

Fig. 15. × 35.
Feldrichtung 10° von [100].

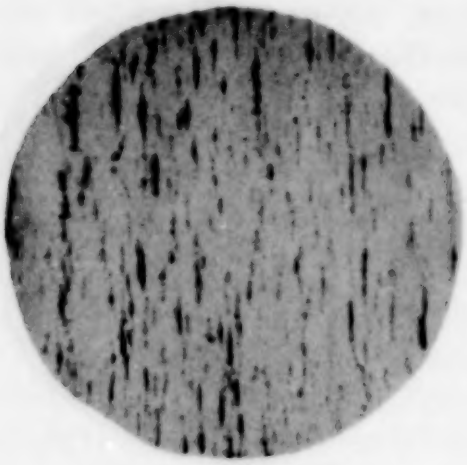


Fig. 16. × 35.
Feldrichtung [100]. Gesättigter Zustand.

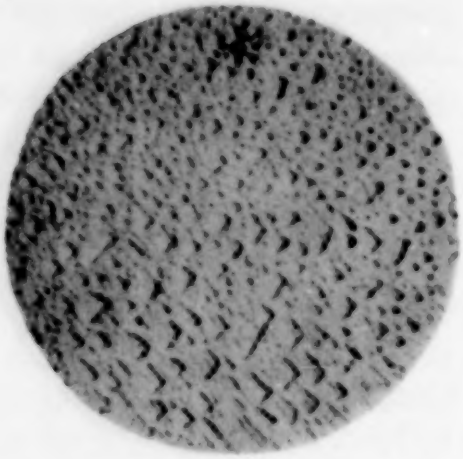


Fig. 17. × 17.

Fig. 18. × 35.
Feldrichtung [110]. $I = 1240$.

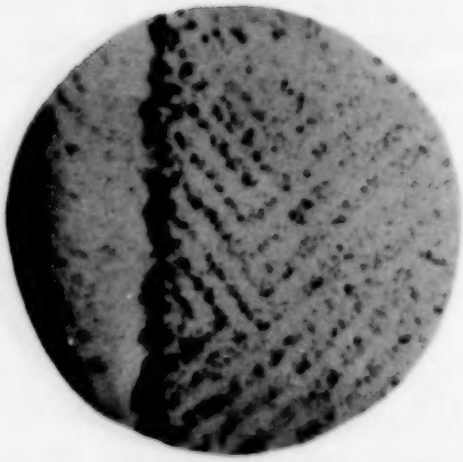


Fig. 19. × 110.
Feldrichtung [110]. $I = 1240$.

an einigen Stellen zeigen und an anderen Stellen nicht beobachtet werden können.

Bitter hat schon darauf aufmerksam gemacht, daß es ihm nicht gelungen war, bei der Reihe der Nickel-Eisenlegierungen Pulverfiguren auszubilden. Wie aus den schönen Untersuchungen Lichtenbergers[1]) ersichtlich ist, zeigt die Legierung Ni 85%—Fe 15% in allen Kristallrichtungen keinen Magnetostriktionseffekt. Diese Tatsache kann ich wohl als eine Bestätigung meines Gesichtspunktes ansehen, aber bei den anderen Legierungen der Reihe, deren Magnetostriktion nicht Null ist, finde ich mit demselben Recht eine Widerlegung desselben. Im Hinblick hierauf ist es besonders erwünscht, daß die Bitterschen Resultate nochmals geprüft werden.

Die Untersuchung an anderen Flächen ist jetzt im Gange.

Am Schluß möchte ich noch ganz besonders Herrn T. Monma für die ständige Hilfsarbeit danken.

Hokkaido, Sapporo (Japan), Physikalisches Institut der kaiserlichen Universität.

---

[1]) F. Lichtenberger, Ann. d. Phys. **15**, 45, 1932.

Zur Frage nach der „Elektronenbewegung" im beschränkten Kristallgitter.

Von S. Rijanow in Leningrad.

(Eingegangen am 14. Mai 1934.)

Es wird die Aufgabe der Auffindung des energetischen Spektrums E_s und der Eigenfunktionen ψ des Elektronenzustandes in einer beschränkten ebenen dünnen Metallschicht behandelt. Zur Betrachtung dieser Probleme gelangte der Autor durch die Untersuchung des photoelektrischen Effektes an einer dünnen Metallschicht auf metallischer Unterlage oder auf einer solchen aus einem Dielektrikum.

Dünne Metallschicht (atomares Gitter).

A. Energetisches Spektrum. Eine ebene Metallschicht sei durch die Netzebenen $-N, m, n$ und N, m, n (wobei $x = +d$ und $x = -d$) begrenzt, wo

$$-\frac{G_2}{2} \leqq m \leqq \frac{G_2}{2}, \quad -\frac{G_3}{2} \leqq n \leqq \frac{G_3}{2}.$$

In den Richtungen y und z sei das Gitter periodisch. Das Potential des elektrischen Feldes sei $V(x, y, z)$ periodisch in den Richtungen y und z, d. h. $V(x, y + m d_0, z + n d_0) = V(x, y, z)$, wenn $|x| \leqq d$ ($|l| \leqq N$) und bei $|x| \to \infty$ $V \to 0$. Den Vorstellungen von Heisenberg über die „Bewegung" der Elektronen in einem Metallgitter folgend, kann man die potentielle Energie eines beliebigen Elektrons in der Form:

$$U(x, y, z) = U^{(0)}_{l, m, n}(x, y, z) + U'_{l, m, n}(x, y, z)$$

darstellen, wo $U^{(0)}_{l, m, n}(x, y, z)$ die potentielle Energie eines Elektrons in bezug auf das (l, m, n)-Ion und $U'_{l, m, n}(x, y, z)$ seine potentielle Energie in bezug auf die das (l, m, n)-te Ion umgebenden Atome bedeuten. Wir wollen bemerken, daß wir bei $|x| > d$ annehmen, daß $U'_{|N|, m, n} \to 0$ bei $|x| \to \infty$ rascher gegen Null geht als $U^{(0)}_{|N|, m, n}$. (Im allgemeinen ist das Verbleiben der Elektronen in den Punkten $|x - x_N| \gg d_0$ wenig wahrscheinlich.) Somit ist die durch U' ungestörte Aufgabe $2N \cdot G_2 G_3$fach entartet bei $E = E_0 < 0$ (man kann auch den allgemeineren Fall $E = E_{0i} < 0$ betrachten). Die Eigenfunktionen des ungestörten Problems sind

$$\psi_{l, m, n}[(x - x_l), (y - y_m), (z - z_n)]$$

entsprechend $E = E_0 < 0$. Es scheint lehrreich zu sein, zuerst die entsprechende eindimensionale Aufgabe $V = V(x)$ zu betrachten, obwohl

dieser Fall physikalisch nicht realisierbar ist. Entsprechend dem hier zu betrachtenden Fall nehmen wir an, daß

$$\psi_l = \Phi_l(x)\, e^{2\pi i(by+cz)} \quad \text{und} \quad \Phi(|x - x_l|) \to 0$$

($|l| \leqq N$) sehr rasch gegen Null gehen, wenn $|x - x_l| \to \infty$, beginnend mit $|x - x_l| = r^{(s)} < d/2$.

Die hier benutzten Überlegungen können jedoch, wie unten gezeigt werden wird, auch für den dreidimensionalen Fall leicht verallgemeinert werden. Für unseren speziellen Fall setzen wir für das gestörte Problem:

$$\psi_s(x,y,z) = \sum_{l=-N}^{+N} a_l^{(s)}\, \psi_l(x,y,z) + \varphi(x,y,z), \quad \psi_l(x,y,z = \psi(|x - x_l|, y, z),$$

$a_l^{(s)}$-Zahlen sind entsprechend der ersten Annäherung in der Bestimmung von $E_s = E_0 + \varepsilon_s$.

In Anbetracht der Endlichkeit der Lösungen der angenäherten Wellengleichung für $\varphi(x, y, z)$ muß

$$\sum_{l=-N}^{+N} a_l^{(s)} \int_v \psi_{l'} \cdot (\varepsilon - u_l') \cdot \overline{\psi}_{l'}\, \mathrm{d}v \simeq 0 \tag{1}$$

sein. Das angeschriebene System homogener, in bezug auf $a_l^{(s)}$ linearer Gleichungen, deren Anzahl $2N + l$ ist, hat für $a_l^{(s)}$ von Null verschiedene Lösungen, wenn $\Delta(\varepsilon^{(s)}) = 0$ ist. Durch Entwicklung der Determinante für $\varepsilon^{(s)}$ ergibt sich eine algebraische Gleichung vom Grade $2N + 1$, die somit $2N + 1$ Wurzeln hat, d. h. $2N + 1$ Eigenwerte $E_s = E_0 + \varepsilon_s$; jedem E_s entsprechen $2N + l$ Werte von a_l, wobei einer unbestimmt bleibt, aber durch Normierung von $\psi_s^{(0)}$ auf l seinen bestimmten Wert erhält. Eine solche Lösung ist jedoch praktisch nicht realisierbar und wir werden deshalb gewisse Vereinfachungen unseres Gleichungssystems zulassen. In Anbetracht der angenommenen raschen Abnahme von $\psi(|x - x_l|)$ gegen Null, wenn $|x - x_l| \to \infty$ usw., wie auch gemäß der Hypothese über die „Bewegung" der Elektronen in einem Atomgitter, setzen wir:

$$\int \psi_l \cdot u_l' \overline{\psi}_{l'}\, \mathrm{d}v = 0, \quad \text{wenn } l \neq l', \text{ oder } |l - l'| \neq 1.$$

Wir bezeichnen

$$\int |\psi_l|^2 \cdot u_l'\, \mathrm{d}v = \alpha_l \quad \text{und} \quad \int \psi_l \cdot u_l' \overline{\psi}_{l\pm 1}\, \mathrm{d}v = -\beta_{l\pm 1}.$$

Ferner wollen wir annehmen, daß

$$\int \psi_l \cdot \overline{\psi}_{l'}\, \mathrm{d}v \simeq 0, \text{ wenn } l \neq l', \text{ oder } |l - l'| \neq 1\ ^{1}),$$

aber $\int \psi_l \cdot \overline{\psi}_l\, \mathrm{d}v = 1$ ist.

---

[1]) Dies gilt streng beim stark gebundenen Elektron.

Außerdem werden wir gemäß dem oben gezeigten Verhalten von ψ_l und u_l' die Integrationen über den gesamten Raum bei der Berechnung von α_l durch die Integration nach der Koordinate x zwischen den Grenzen $-d_0 < x - x_l < d_0$ ersetzen, wenn $|l| < N$; daher wird $\alpha_l = \alpha_0$ sein, wenn $|l| < N$, und bei $|l| = N$ werden wir $\int |\psi_N|^2 \cdot u_N' \, \mathrm{d}v = \alpha'$ setzen. Dabei betrachten wir $\int |\varphi(yz)|^2 \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z$, welches sich bei der dreifachen Integration ergibt, als endlich und infolge von $\varphi(z, y)$ exp. $2\pi i (by + cz)$ als gleich $G_2 G_3 d_0^2$, das bei einer bestimmten Auswahl von G_2 und G_3 gleich 1 wird. Ferner werden wir in Anbetracht des raschen Abfalls des Moduls $\psi_l \overline{\psi}_{l'}$ bei $|l'| = |l \pm 1|$, wenn $|x - x_l|$ oder $|x - x_{l'}|$ gegen ∞ gehen, bei der Berechnung von $\beta_{l\pm1}$ die Integration nach x durch eine solche nach x im Intervall zwischen x_l und x_{l+1} und im Intervall x_l x_{l-1} ersetzen. Daraus wird

$$\beta_{l\pm1} = \beta_0 \text{ für } |l| < N, \quad \beta_{\mp N\pm1} = \beta' = \int\limits_{v_0 + \mathrm{II, III}} \psi_N \cdot u_N' \, \overline{\psi}_{N\pm1} \, \mathrm{d}v.$$

Außerdem werden wir $\delta = 0$ setzen, um die endgültigen Ausdrücke nicht zu komplizieren, obwohl es leicht ist, diese Annahme nicht zu machen.

Der Umstand, daß bei $|l| = N - 1$ die ihm entsprechenden α und β von α_0 und β_0 etwas verschieden sein werden, ändert nichts an der Allgemeinheit des Problems, da das Problem auch unter der Bedingung gelöst wird, daß α und β bekannte Funktionen von l sind, und zwar solche, daß $\alpha(l) = \alpha(-l)$, $\beta(l) = \beta(-l)$ aber bei $|l| < N$: $|\alpha(l) - \alpha_0| \leqslant |\alpha_0|$ und $|\beta(l) - \beta_0| \leqslant |\beta_0|$, daß aber diese Beschränkungen sich keinesfalls auf α_N und $\beta_{\pm N\mp1}$ beziehen. Bei der ersten Betrachtung werden wir jedoch annehmen, daß $\alpha_{|N-1|} = \alpha_0$ und $\beta_{l\pm1}^{(|l| = |N-1|)} = \beta_0$; dieser Umstand hat aber, wie wir später sehen werden, einen physikalischen Sinn, und zwar die Zulassung der Periodizität für $V(x)$ bei $|x| \leqq d$ und den sehr raschen Abfall von $V(x)$ gegen Null bei $|x| > d$. Nach den gemachten Vereinfachungen erhält das System (I) die folgende Form:

$$\begin{array}{l} a_N(\varepsilon - \alpha') + a_{N-1} \cdot \beta' = 0; \\ a_{-N}(\varepsilon - \alpha') + a_{-N+1} \cdot \beta' = 0; \end{array} \quad a_k(\varepsilon - \alpha_0) + \beta_0(a_{k-1} + a_{k+1}) = 0, \quad \begin{array}{l} |k| \leqq N-1, \\ |l| \leqq N. \end{array}$$

Wir wollen an Stelle von k den Parameter ξ einführen, der alle Werte im Intervalle $-d \leqq \xi \leqq +d$ annehmen kann, und setzen: $a_l = a(\xi)$ bei $\xi = l d_0$. Dann wird:

$$a_{k+1} = a_k + d_0 \cdot a_\xi'|_{\xi = k d_0} + \frac{d_0^2}{2!} a_\xi''\Big|_{\xi = k d_0} + \cdots,$$

$$a_{k-1} = a_k - d_0 \cdot a_\xi'|_{\xi = k d_0} + \frac{d_0^2}{2!} a_\xi''\Big|_{\xi = k d_0} - \cdots$$

und daher:

$$a_{k+1} + a_{k-1} = 2\left[a_k + \frac{d_0^2}{2!}a_\xi'' + \frac{d_0^4}{4!}a_\xi^{(\mathrm{IV})} + \frac{d_0^6}{6!}a_\xi^{(\mathrm{VI})} + \cdots\right]_{\xi = k d_0}.$$

Dann werden alle Gleichungen des Systems, mit Ausnahme der zwei letzten, mit der folgenden linearen, homogenen Differentialgleichung gleichwertig sein:

$$\sum_{j=0}^{\infty} \frac{d_0^{2j}}{(2j)!} \frac{d^{2j} a(\xi)}{d\xi^{2j}} + \frac{\varepsilon - \alpha_0}{2\beta_0} a(\xi) = 0 \tag{2}$$

und die zwei letzten Gleichungen werden, nachdem a_{N-1} und a_{-N+1} durch die oben angeschriebenen Zerlegungen ersetzt wurden, die Rolle der Randbedingungen in dem verallgemeinerten Sturm-Liouvilleschen Problem spielen. Gleichung (2) kann durch den Ansatz:

$$\text{I. } a_{\mathrm{I}}(\xi) = A_1 \sin\frac{\omega\xi}{d_0}, \quad \text{II. } a_{\mathrm{II}}(\xi) = A_2 \cdot \cos\frac{\omega\xi}{d_0} \tag{2'}$$

befriedigt werden, wenn man ω so wählt, daß

$$\varepsilon = \alpha_0 - 2\beta_0 \cdot \cos\omega. \tag{3}$$

In der Tat, wenn man I oder II in (2) einsetzt, erhält man:

$$\sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \frac{\omega^{2j}}{(2j)!} + \frac{\varepsilon - \alpha_0}{2\beta_0} = 0,$$

was eben (3) ergibt. Die zwei letzten Gleichungen, welche die Rolle der Randbedingungen spielen, ergeben:

a) $a_{\mathrm{II}}(-N\omega)\cdot(\varepsilon - \alpha') + \beta'[a_{\mathrm{II}}(-N\omega)\cdot\cos\omega - a_{\mathrm{I}}(-N\omega)\cdot\sin\omega] = 0,$

$a_{\mathrm{II}}(N\omega)\cdot(\varepsilon - \alpha') + \beta'[a_{\mathrm{II}}(N\omega)\cdot\cos\omega + a_{\mathrm{I}}(N\omega)\cdot\sin\omega] = 0,$

oder

b) $a_{\mathrm{I}}(-N\omega)\cdot(\varepsilon - \alpha') + \beta'[a_{\mathrm{I}}(-N\omega)\cdot\cos\omega + a_{\mathrm{II}}(-N\omega)\cdot\sin\omega] = 0,$

$a_{\mathrm{I}}(N\omega)\cdot(\varepsilon - \alpha') + \beta'[a_{\mathrm{I}}(N\omega)\cdot\cos\omega - a_{\mathrm{II}}(N\omega)\cdot\sin\omega] = 0.$

Wenn man in diesen letzten Gleichungen a_{I} und a_{II} gemäß (2') ersetzt, erhält man:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)}\ \operatorname{tg}\omega\cdot\operatorname{tg}N\omega = -1 - \frac{\varepsilon - \alpha'}{\beta'}\cdot\operatorname{cosec}\omega, \\ &\text{b)}\ \operatorname{tg}\omega\cdot\operatorname{ctg}N\omega = 1 + \frac{\varepsilon - \alpha'}{\beta'}\operatorname{cosec}\omega. \end{aligned}\right\} \tag{3'}$$

Daraus, sowie aus (3) ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \text{a)}\ \operatorname{tg}\omega\cdot\operatorname{tg}N\omega &= -\left(1-\frac{2\beta_0}{\beta'}\right)-\frac{\alpha_0-\alpha'}{\beta'}\cdot\operatorname{cosec}\omega,\\ \text{b)}\ \operatorname{tg}\omega\cdot\operatorname{ctg}N\omega &= \left(1-\frac{2\beta_0}{\beta'}\right)+\frac{\alpha_0-\alpha'}{\beta'}\cdot\operatorname{cosec}\omega. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Durch unmittelbares Einsetzen von (2′) in (1′) kann man sich leicht überzeugen, daß (2′) die wahre Lösung von (1′) ist, wenn ω gemäß (4a) oder (4b) berechnet wird. Da diese Lösungen von Null verschieden sind, so sind sie notwendig, d. h. $\varepsilon(\omega)$ stellt gemäß (3) und (4a, b) die Wurzeln des Säkulärоperators $\Delta(\varepsilon)=0$ dar (der, wie oben gesagt wurde, vereinfacht ist). Wie weiter unten ersichtlich sein wird, bilden alle Lösungen gemäß (4a) und (4b) und (3) das ganze System der von Null verschiedenen Lösungen. (Wenn man von manchen Eigenschaften des vereinfachten Operators $\Delta(\varepsilon)=0$, hauptsächlich von der Antisymmetrie der konjugierten Zeilen usw. ausgeht, kann man durch unmittelbare Ausrechnung die Gültigkeit des oben Gesagten zeigen.) Zur Lösung von (4a) und (4b) setzen wir $\omega = y/N$; sodann wird (4a) oder (4b) übergehen in:

$$\operatorname{tg}y=-\frac{B\cos\frac{y}{N}+\frac{\alpha_0-\alpha'}{\beta'}}{\sin\frac{y}{N}},\quad \operatorname{ctg}y=\frac{B\cos\frac{y}{N}+\frac{\alpha_0-\alpha'}{\beta'}}{\sin\frac{y}{N}},$$

$$B=1-\frac{2\beta_0}{\beta'}.$$

Wir sehen, daß bei $N\to\infty$, $y\to\dfrac{2s+1}{2}\,\pi$ oder $s\pi$ (s eine ganze Zahl), folglich $\omega\to(s+{}^1/_2)\,\pi/N$ oder $s\,\pi/N$; danach iterieren wir die Wurzeln (5a) und (5b), indem wir setzen: $y=[s+(0,{}^1/_2)]\,\pi+\Sigma_s$.

Wir erhalten dann z. B. im Falle (5b):

$$\Sigma_s^{-1}=\frac{B\cos\frac{s\pi}{N}+\frac{\alpha_0-\alpha'}{\beta'}}{\sin\frac{s\pi}{N}}.$$

Hier haben wir uns auf das erste Glied der Reihenentwicklung für $\operatorname{ctg}y$ beschränkt, man kann diese aber fortsetzen. Daraus folgt:

$$\omega_s=\frac{s\pi}{N}+\frac{1}{N}\,\frac{\sin\frac{s\pi}{N}}{B\cos\frac{s\pi}{N}+\frac{\alpha_0-\alpha'}{\beta'}}. \tag{5}$$

Wir werden s so numerieren, daß $-N \leqq s \leqq N$. Aus (6) und (3) ist leicht zu ersehen, daß, während alle anderen s durch die obigen Ungleichungen nicht bestimmt werden, die Werte ε_s bei $|s| > N$ mit den ε_s zusammenfallen werden, für die wir die s gewählt haben. So erhalten wir $2N+1$ Lösungen für ω, entsprechend den verschiedenen paarweise gleichen $\varepsilon(\omega)$.

Wie jedoch leicht zu sehen ist, läßt (4) für ω imaginäre Wurzeln zu[1]). Diese werden entsprechend den verschiedenen $\varepsilon(\pm\omega)$ die folgenden sein: $\omega = \pm i\mu$, $\omega = \pm(\pi + i\mu)$, $\omega = \pm(\pi - i\mu)$. Bei vorgegebenen α_0, α', β_0, β' kann aber nur eine von diesen Wurzeln (mit doppeltem Vorzeichen) vorkommen. Wir machen die Hypothese, daß β_0 und β' wesentlich positiv sind, d. h. daß $U_{l,m,n} < 0$ den wesentlichen Teil die Wechselwirkung der Elektronen mit den die Atome umgebenden Ionen bildet (innerhalb der Schicht). Ferner, da $\beta_0 \ll \alpha_0$, $a_0 \sim \alpha'$ und $\beta_0 \sim \beta'$ (s. Ia, b), hat ε dasselbe Vorzeichen wie α_0 und α'. Wir verbleiben bei $\alpha_0 < 0$. Wenn wir $\omega = \pm(\pi + i\mu)$ setzen, so ist es, wie aus (3' b) unmittelbar folgt, damit μ reell ist, notwendig, daß $-\frac{\varepsilon - \alpha'}{\beta'} > 0$. Daraus folgt $|\varepsilon[\pm(\pi + i\mu)]| > |\alpha'|$. Ferner folgt unmittelbar aus (3), daß $\frac{\varepsilon - \alpha_0}{\beta_0} > 1$, d. h. $|\varepsilon| \pm (\pi + i\mu)]| < |\alpha_0 + \beta_0|$. Da α_0 und α' die Mittelwerte der Störungsenergie innerhalb der Schicht und an ihrer Grenze sind, so ist klar, daß $|\alpha_0| > |\alpha'|$ und folglich

$$|\alpha'| < |\varepsilon[\pm(\pi + i\mu)]| \leqq |\alpha_0|,$$

oder

$$|E_0| + |\alpha'| < |E_{\pi + i\mu}| \leqq |E_0| + |\alpha_0|.$$

(Analog ergibt sich, daß der Annahme β_0 und $\beta' < 0$, α' und $\alpha_0 > 0$ dieselben ε_μ entsprechen; β_0 und $\beta' > 0$ und α', $\alpha_0 > 0$ sind dieselben, aber bei $\omega = \pm i\mu$ usw.) Es ist selbstverständlich, daß

$$|E_\mu| < \max|U(x < d)|, \quad E_\mu < \text{Mittelwerte}\,|\,U(x\,x < d)|.$$

Wir wollen bemerken, daß wir die Zone $E < 0$ und $E_0 < 0$ betrachten, so daß im Gebiete, wo sich die Zonen übereinander lagern, es sich zeigen

[1]) Diese Wurzeln liefern mit den reellen Wurzeln $2N+1$ verschiedene Werte von ε_s.

kann, daß die $E(\mu_{i-1})$ der $(i-1)$-Zone unter die am tiefsten liegenden $E(\omega)$ für die i-te Zone fallen werden. Bei komplexen Werten von ω gehen die a_l in coshyp μl oder sinhyp μl über, d. h. $|\psi_\mu|^2$ wird infolge des Vorhandenseins von $\psi_{l,m,n}$ in seinem Ausdruck zwar periodisch sein, aber mit einer abklingenden Amplitude in dem Maße, als man sich von der Schichtgrenze gegen ihre Mitte fortbewegt. So bilden die komplexen ω ein Oberflächenspektrum des begrenzten Gitters (I. E. Tamm). Für den dreidimensionalen Fall wird das Gleichungssystem zur Bestimmung von $a_{l,m,n}^{s,p,q}$, anstatt (1) für den eindimensionalen Fall, folgendermaßen aussehen:

$$\left.\begin{aligned} \sum_{l=-N,m,n}^{N} a_{l,m,n} \int_v \psi_{l,m,n} \cdot (\varepsilon - u'_{l,m,n})\, \bar{\psi}_{l',m',n'}\, \mathrm{d}v = 0, \\ |l'| \leqq N,\ |m'| \leqq \frac{G_2}{2},\ |n'| \leqq \frac{G_3}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Wir bezeichnen

$$\int \psi_{l,m,n}\, \bar{\psi}_{l',m',n'}\, \mathrm{d}v = \delta_{l,m,n}^{l',m',n'}$$

und setzen der Einfachheit halber:

$$\delta_{lmn}^{l'm'n'} = 0, \quad \text{bei} \quad l' \neq l \text{ usw.}, \quad \int \psi_{lmn}\, \bar{\psi}_{lmn}\, \mathrm{d}v = 1.$$

Wir führen ferner noch die folgenden Bezeichnungen ein:

$$\int \psi_{l,m,n}\, u'_{lmn}\, \psi_{l'm'n'}\, \mathrm{d}v = \begin{cases} \alpha_{l,m,n} \\ -\beta_{lmn}^{l'm'n'}, \end{cases}$$

(α) bei $l = l'$, $m = m'$, $n = n'$; (β) bei $l \neq l'$ usw. Dann wird sich zeigen, daß:

$$a_{l,m,n}(\varepsilon - \alpha_{l,m,n}) + \sum_{l,m,n}{}' \beta_{l,m,n}^{l'm'n'} a_{l,m,n} = 0,$$

bei $|l'| \leqq N$ usw. Aus der Bedingung der Lösbarkeit des Systems $\Delta(\varepsilon) = 0$ erhalten wir $(2N+l)\, G_2 G_3$-Werte $\varepsilon(s,p,q)$, d. h. $(2N+l)\, G_2 G_3$-Werte $E(s,p,q)$. Wir wollen (l') vereinfachen, indem wir ähnlich wie früher $\beta_{lmn}^{l'm'n'} \neq 0$ setzen für die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} &l' = l \pm 1,\ m' = m,\ n' = n, \quad l' = l \pm 1,\ m' = m \pm 1,\ n' = n, \\ &l' = l,\ m' = m \pm 1,\ n' = n, \quad l' = l \pm 1,\ m' = m,\ n' = n \pm 1, \\ &l' = l,\ m' = m,\ n' = n \pm 1, \quad l' = l,\ m' = m \pm 1,\ n' = n \pm 1, \\ &\qquad l' = l \pm 1,\ m' = m \pm 1,\ n' = n + 1. \end{aligned}$$

Danach erhalten wir für ein kubisches Gitter:

$$
\left.
\begin{aligned}
&a_{-N,m,n}(\varepsilon-\alpha'_{-N})+\beta'^{\pm1}_{-N}\sum_{i,j}\begin{Bmatrix} i, & j\\ 0, & \pm1\\ \pm1, & 0\end{Bmatrix}a_{-N,m+i,n+j}\\
&\quad+a_{-N+1,m,n}\cdot\beta'^{0}_{-N+1}+\beta'^{\pm1,\pm1}_{-N}\sum_{i,j}\begin{Bmatrix} i, & j\\ \pm1, & \pm1\end{Bmatrix}a_{-N,m+i,n+j}\\
&\quad+\beta'^{\pm1}_{-N+1}\sum_{i,j}\begin{Bmatrix} i, & j\\ \pm1, & 0\\ 0, & \pm1\end{Bmatrix}a_{-N+1,m+i,n+j}\\
&\quad+\beta'^{\pm1,\pm1}_{-N+1}\sum_{i,j}\begin{Bmatrix} i, & j\\ \pm1, & \pm1\end{Bmatrix}a_{-N+1,m+i,n+j}=0
\end{aligned}
\right\}
$$

usw. zum Beispiel

$$
\left.
\begin{aligned}
&a_{k,m,n}(\varepsilon-\alpha_k)+\beta^{\pm1}_{k}\sum_{i,j}\begin{Bmatrix} i, & j\\ 0, & \pm1\\ \pm1, & 0\end{Bmatrix}a_{k,m+i,n+j}\\
&\quad+\beta^{\pm1,\pm1}_{k}\sum_{i,j}\begin{Bmatrix} i, & j\\ \pm1, & \pm1\end{Bmatrix}a_{k,m+i,n+j}+a_{k-1,m,n}\beta^{0}_{k-1}\\
&\quad+\beta^{\pm1}_{k-1}\sum_{i,j}\begin{Bmatrix} i, & j\\ 0, & \pm1\\ \pm1, & 0\end{Bmatrix}a_{k-1,m+i,n+j}\\
&\quad+\beta^{\pm1,\pm1}_{k-1}\sum_{i,j}\begin{Bmatrix} i, & j\\ \pm1, & \pm1\end{Bmatrix}a_{k-1,m+i,n+j}+a_{k+1,m,n}\beta^{0}_{k+1}\\
&\quad+\beta^{\pm1}_{k+1}\sum_{i,j}\begin{Bmatrix} i, & j\\ \pm1, & 0\\ 0, & \pm1\end{Bmatrix}a_{k+1,m+i,n+j}\\
&\quad+\beta^{\pm1,\pm1}_{k+1}\sum_{i,j}\begin{Bmatrix} i, & j\\ \pm1, & \pm1\end{Bmatrix}a_{k+1,m+i,n+j}=0 \qquad |k|\leqq N-1
\end{aligned}
\right\}
$$

(2)

und schließlich:

$$
\left.
\begin{aligned}
&a_{N,m,n}(\varepsilon-\alpha'_{N})+\beta'^{\pm1}_{N}\sum_{i,j}\begin{Bmatrix} i, & j\\ 0, & \pm1\\ \pm1, & 0\end{Bmatrix}a_{N,m+i,n+j}+a_{N-1,m,n}\beta'^{0}_{N-1}\\
&\quad+\beta'^{\pm1,\pm1}_{-N}\sum_{i,j}\begin{Bmatrix} i, & j\\ \pm1, & \pm1\end{Bmatrix}a_{N,m+i,n+j}\\
&\quad+\beta'^{\pm1}_{N-1}\sum_{i,j}\begin{Bmatrix} i, & j\\ 0, & \pm1\\ \pm1, & 0\end{Bmatrix}a_{k-1,m+i,n+j}\\
&\quad+\beta'^{\pm1,\pm1}_{N-1}\sum_{i,j}\begin{Bmatrix} i, & j\\ \pm1, & \pm1\end{Bmatrix}a_{N-1,m+i,n+j}=0.
\end{aligned}
\right\}
$$

Infolge der Periodizität des Gitters in den Richtungen (y, z) hängen die Koeffizienten α und β von den entsprechenden Indizes (m, n) nicht ab, und aus der Gleichwertigkeit aller Rotationsgruppen um die X-Achse folgt:

$$\beta_{k,\,m+1,\,n} = \beta_{k,\,m,\,n+1} = \beta_{k,\,m-1,\,n} = \beta_{n,\,m,\,n-1},$$
$$\beta_{k,\,m+1,\,n+1} = \beta_{k,\,m-1,\,n+1} = \beta_{k,\,m-1,\,n-1} = \cdots \text{ usw.}$$

In Anbetracht der zyklischen Eigenschaften des Gitters in den Richtungen y und z setzen wir:

$$a^{s,\,p,\,q}_{l,\,m,\,n} = a^{s}_{l} \cdots \cdot e^{\frac{2\pi i}{G}(pm+nq)},$$

wo p und q ganze Zahlen sind, wobei

$$-\frac{G}{2} \leqq p \leqq \frac{G}{2}, \quad -\frac{G}{2} \leqq q \leqq \frac{G}{2}.$$

Wir erhalten dann durch Einsetzen von $a^{s,\,p,\,q}_{l,\,m,\,n}$ in (2):

$$\begin{aligned} a_k\Big[(\varepsilon-\alpha_k) + 2\beta_k^{\pm 1}\Big(\cos\frac{2\pi p}{G} + \cos\frac{2\pi q}{G}\Big) + 4\beta_k^{\pm 1,\,\pm 1}\cos\frac{2\pi p}{G}\cos\frac{2\pi q}{G}\Big] \\ + a_{k-1}\Big[\beta^0_{k-1} + 2\beta^{\pm 1}_{k-1}\Big(\cos\frac{2\pi p}{G} + \cos\frac{2\pi q}{G}\Big) \\ + 4\beta^{\pm 1,\,\pm 1}_{k-1}\cdot\cos\frac{2\pi p}{G}\cdot\cos\frac{2\pi q}{G}\Big] \\ + a_{k+1}\Big[\beta^0_{k+1} + 2\beta^{\pm 1}_{k+1}\Big(\cos\frac{2\pi p}{G} + \cos\frac{2\pi q}{G}\Big) \\ + 4\beta^{\pm 1,\,\pm 1}_{k+1}\cdot\cos\frac{2\pi p}{G}\cos\frac{2\pi p}{G}\Big] = 0. \end{aligned}$$

Und die zwei letzten geben:

$$\begin{aligned} a_{-N}\Big[(\varepsilon-\alpha'_{-N}) + 2\beta'^{\pm 1}_{-N}\Big(\cos\frac{2\pi p}{G} + \cos\frac{2\pi q}{G}\Big) + 4\beta'^{\pm 1,\,\pm 1}_{-N}\cdot\cos\frac{2\pi p}{G}\cos\frac{2\pi q}{G}\Big] \\ + a_{-N+1}\Big[\beta'^{\,0}_{-N+1} + 2\beta'^{\pm 1}_{-N+1}\Big(\cos\frac{2\pi p}{G} + \cos\frac{2\pi q}{G}\Big) \\ + 4\beta^{\pm 1,\,\pm 1}_{-N+1}\cos\frac{2\pi p}{G}\cos\frac{2\pi q}{G}\Big] = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_N\Big[(\varepsilon-\alpha'_N) + 2\beta'^{\pm 1}_{N}\Big(\cos\frac{2\pi p}{G} + \cos\frac{2\pi q}{G}\Big) + 4\beta'^{\pm 1,\,\pm 1}_{N}\cos\frac{2\pi p}{G}\cos\frac{2\pi q}{G}\Big] \\ + a_{N-1}\Big[\beta'^{\,0}_{N-1} + 2\beta'^{\pm 1}_{N-1}\Big(\cos\frac{2\pi p}{G} + \cos\frac{2\pi q}{G}\Big) \\ + 4\beta^{\pm 1,\,\pm 1}_{N-1}\cos\frac{2\pi p}{G}\cdot\cos\frac{2\pi q}{G}\Big] = 0. \end{aligned}$$

Wir wollen in dies System Vereinfachungen einführen, analog denjenigen im eindimensionalen Falle und setzen

$$\alpha_k = \alpha_0 \text{ bei } |k| \leqq N-1,\quad \beta_k^{\pm 1} = \beta_{k-1}^0 = \beta_{k+1}^0 = \beta_0,$$
$$\beta_k^{\pm 1,\pm 1} = \beta_{k-1}^{\pm 1} = \beta_{k+1}^{\pm 1} = \beta_1,\quad \beta_{k-1}^{\pm 1,\pm 1} = \beta_{k+1}^{\pm 1,\pm 1} = \beta_2;$$

ferner

$$\alpha'_{-N} = \alpha'_N = \alpha',\quad \beta'^{0}_{-N+1} = \beta'^{0}_{N-1} = \beta'_0,\quad \beta'^{\pm 1}_{-N} = \beta'^{\pm 1}_{N} = \beta'_{01},$$
$$\beta'^{\pm 1,\pm 1}_{-N} = \beta'^{\pm 1,\pm 1}_{N} = \beta'_1 \text{ usw.}$$

$$= -\frac{a_{k+1}+a_{k-1}}{\varepsilon-\alpha_0+2\beta_0\left(\cos\frac{2\pi p}{G}+\cos\frac{2\pi q}{G}\right)+4\beta_1\cos\frac{2\pi p}{G}\cos\frac{2\pi q}{G}}\cdot a_k.$$
$$\beta_0+2\beta_1\left(\cos\frac{2\pi p}{G}+\cos\frac{2\pi q}{G}\right)+4\beta_2\cos\frac{2\pi p}{G}\cos\frac{2\pi q}{G}$$

Wie im vorhergehenden ist

$$\text{I. } a_l = A_I \sin\omega l,\quad \text{II. } a_l = A_{II}\cos\omega l,$$

wo ω und ε miteinander durch die Beziehung:

$$\varepsilon = \alpha_0 - 2\beta_0\left(\cos\omega+\cos\frac{2\pi p}{G}+\cos\frac{2\pi q}{G}\right)$$
$$-4\beta_1\left(\cos\omega\cdot\cos\frac{2\pi p}{G}+\cos\omega\cos\frac{2\pi q}{G}+\cos\frac{2\pi p}{G}\cos\frac{2\pi q}{G}\right)$$
$$-8\beta_2\cos\omega\cdot\cos\frac{2\pi p}{G}\cdot\cos\frac{2\pi q}{G}$$

verknüpft sind.

Zwecks Bestimmung von ω bei den beiden Grenzbedingungen wollen wir die folgenden Abkürzungen einführen:

$$01'_{pq} = \alpha' - 2\beta'_{01}\left(\cos\frac{2\pi p}{G}+\cos\frac{2\pi q}{G}\right) - 4\beta'_2\cos\frac{2\pi p}{G}\cdot\cos\frac{2\pi q}{G}\cdots,$$

$$b'_{pq} = \beta'_0 + 2\beta'_2\left(\cos\frac{2\pi p}{G}+\cos\frac{2\pi q}{G}\right)+\cdots.$$

Daraus folgt:

$$a_{-N}(\varepsilon - 01') + a_{-N+1}b' = 0,$$
$$a_N(\varepsilon - 01') + a_{N-1}b' = 0.$$

In genügender Annäherung kann man setzen:

$$\varepsilon = \alpha_0 - 2\beta_0\left(\cos\omega+\cos\frac{2\pi p}{G}+\cos\frac{2\pi q}{G}\right),\quad \beta_{01} \ll \beta_0 \text{ usw.}$$

Ähnlich wie vorher kann man leicht sehen, daß

$$\omega(s\,p\,q) \simeq \frac{\pi s}{N} + \frac{1}{N}\frac{b'\,p\,q}{\alpha_0 - 01'_{pq}}\cdot\sin\frac{\pi s}{N}.$$

Mit genügender Genauigkeit kann man annehmen, daß

$$0\,1'_{pq} = \alpha', \quad b' = \beta'_0 + 2\,\beta_{01}\left(\cos\frac{2\pi p}{G} + \cos\frac{2\pi q}{G}\right).$$

Für die Existenz von imaginären ω bei allen (s, p, q) ist die Gültigkeit der Ungleichung $\beta'_{01} < {}^1/_2 \cdot \beta'_0$ notwendig, was infolge des sehr raschen Abfalls von $|\psi_{l,m,n}|^2$ bei $|x - x_l| = \infty$ u. a. möglich ist. So ergibt sich als obere Grenze für ω so wie früher α', während α_0 die untere Grenze nur bei denjenigen p und q bildet, für welche

$$\left(\cos\frac{2\pi p}{G} + \cos\frac{2\pi q}{G}\right) > 0$$

ist, und für andere p und q als untere Grenze sich eine Größe $< \alpha_0$ erweisen kann. (Streng genommen, muß man das Gitter mit den Kanten und Ecken zusammen betrachten, was zum Auftreten von Energiestufen, die mit diesen verbunden sind, führen kann.)

B. Berechnung von $\psi(E)$. Die nullte Näherung, entsprechend der Lösung I für a_l wird sein:

$$\psi^{spq}_{E_0} = A\sum_{l,m,n}\sin\omega l\cdot e^{\frac{2\pi i}{G}(mp+nq)}\cdot\psi_{E_0}(|\vec{r}-\vec{r}_{l,m,n}|).$$

Bei der Berechnung von $\psi(E)$ ist es bequem, $U(x, y, z)$ so zu normieren, daß bei $|x| = \infty$, $U = 0$ und bei $|x| < \infty$, $U < 0$ sei. Dieser Normierung gemäß nehmen wir für $\psi_{l,m,n}$ die entsprechende asymptotische Lösung:

$$\psi_{E_0}(|\bar{r}-\bar{r}_{l,m,n}|) = \sqrt{\frac{1}{\pi r_0^3}}\cdot e^{-\frac{|\bar{r}-\bar{r}_{l,m,n}|}{r(E_0)}}$$

bei $-E_0 > 0$. Den Faktor A setzen wir (der Normierung gemäß) gleich $-\frac{i}{\sqrt{2N\cdot G_2 G_3}}$. Dann wird:

$$\psi^{spq}_{E_0} = -\frac{i}{\sqrt{2\pi r_0^3\cdot N\cdot G_2 G_3}}\sum_{(l,m,n)}\sin\omega l\cdot e^{\frac{2\pi i}{G}(mp+nq)}\cdot e^{-\frac{|\bar{r}-\bar{r}_{l,m,n}|}{r(E_0)}}.$$

Hier ist r_0 eine Konstante, die dem Radius der normalen Bohrschen Elektronenbahn E_0 entspricht. Außerhalb unserer Schicht können wir mit genügender Genauigkeit setzen:

$$\psi \sim \sin\omega N\cdot e^{-k\sqrt{-E_0}\,|\bar{r}-\bar{r}_N|}, \quad \text{wobei} \quad k^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}.$$

Wie uns der eindimensionale Fall mit dem rechteckigen Gang von U zeigt, geht aber der Abfall von ψ außerhalb der Schicht wie $e^{-x\sqrt{-E}(x-d)}$, d. h. entsprechend E und nicht E_0. Deshalb kann man erwarten, daß

$$\psi^{spq}_{E} = -\frac{i}{\sqrt{2\pi r_0^3 N\cdot G_2 G_3}}\sum_{(l,m,n)}\sin\omega l\cdot e^{\frac{2\pi i}{G}(mp+nq)}\cdot e^{-\frac{|\bar{r}-\bar{r}_{l,m,n}|}{r(E)}}$$

eine bessere Annäherung zum wirklichen ψ ergeben wird, als die nullte.

Wir wollen

$$\Phi = \sum_{l,m,n} \sin\omega l \cdot e^{\frac{2\pi i}{G}(mp+nq)} \cdot e^{-\frac{|\vec{r}-\vec{r}_{l,m,n}|}{r(E)}}$$

betrachten. Es ist jedoch nicht notwendig, Φ so genau zu kennen, sondern es genügt bei der Summierung nach l die zwei benachbarten Glieder der Summe zu nehmen:

$$\Phi = \sum_{m,n} e^{\frac{2\pi i}{G}(mp+nq)} \left\{ \sin\omega j \cdot e^{-\frac{|\bar{r}-\bar{r}_{j,m,n}|}{r(E)}} + \sin\omega\cdot(j+1)\cdot e^{-\frac{|\bar{r}-\bar{r}_{j+1,m,n}|}{r(E)}} \right\},$$

wo $jd_0 \leqq x \leqq (j+1)\,d_0$, und bei $|x| \geqq d$ zu setzen:

$$\Phi = \sum_{m,n} \pm \sin\omega N \cdot e^{\frac{2\pi i}{G}(mp+nq)} \cdot e^{-\frac{|\bar{r}-\bar{r}_{N,m,n}|}{r(E)}}.$$

Wir setzen:

$$x(E)\cdot r(E) = d_0; \quad |r - r_{l,m,n}| = \varrho_{l,m,n}\cdot d_0,$$

wo

$$\varrho_{l,m,n} = \sqrt{\alpha_l^2+\beta_m^2+\gamma_n^2}; \quad \alpha_l = \frac{x-x_l}{d_0}; \; \beta_m = \frac{y-y_m}{d_0}; \; \gamma_n = \frac{z-z_n}{d_0} \text{ usw.}$$

Es ist bekannt, daß das Fourier-Integral für $e^{-x\varrho}$ ist:

$$e^{-x\varrho} = \frac{x}{\pi^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\int\int\int \frac{e^{i(\alpha\xi+\beta\eta+\gamma\zeta)}}{[x^2+\xi^2+\eta^2+\zeta^2]^2}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta.$$

Wenn wir die Summen nach m und n unter die entsprechenden Integralzeichen bringen, so erhalten wir:

$$\frac{\pi^2}{x}\Phi = \sin\omega j \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi(\alpha-\beta)}\,d\xi \int d\eta \ldots \int \frac{e^{\pm i\zeta(\gamma-\gamma_n)}\,d\zeta}{[x^2+\xi^2+\eta^2+\zeta^2]^2}\cdot\sum e^{\frac{2\pi i}{G}nq}$$

$$+ \sin\omega(j+1)\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi(j+1-\alpha)}\,d\xi \int d\eta \ldots \int \frac{e^{\pm i\zeta(\;)}\sum e^{\frac{2\pi i}{G}nq}}{[x^2+\xi^2+\eta^2+\zeta^2]^2}\,d\xi$$

$$= \sin\omega_1 j \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi(\alpha-\beta)}\,d\xi \int d\eta \ldots \int \frac{e^{\pm i\zeta\gamma}\sum_{-\infty}^{+\infty} e^{in(\omega_3-\delta}\,d\zeta}{[x^2+\xi^2+\eta^2+\zeta^2]^2}$$

$$+ \sin\omega_1(j+1)\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi(j+1-\alpha)}\,d\xi \int d\eta \ldots \int \frac{e^{\pm i\zeta\gamma}\sum_{-\infty}^{+\infty} e^{in(\omega_3-\delta}\,d\xi}{[x^2+\xi^2+\eta^2+\zeta^2]^2}\cdot$$

Hier wurden die Abkürzungen

$$\frac{2\pi p}{G} = \omega_2, \quad \frac{2\pi q}{G} = \omega_3$$

gemacht und $G \to \infty$ gesetzt. Wenn wir das Integral nach ζ in der komplexen Ebene nehmen und das Theorem von „residu" anwenden, so ist es leicht, zu zeigen, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{\pm i\zeta\gamma} \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{i n(\omega_3 - \vartheta)}\, \mathrm{d}\zeta}{[x^2 + \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2]^2} = 4\pi \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin\gamma(\omega_3 + 2\pi n)}{[x^2 + \xi^2 + \eta^2 + (\omega_3 + 2\pi n)^2]^2}.$$

(Bei der Ausrechnung muß man die unter dem Integralzeichen stehende unendliche Summe, wie eine Reihe summieren.) Durch Integration erhalten wir analog:

$$\Phi = 16\varkappa \sum_m \sum_n \sin\beta(\omega_2 + 2\pi m) \cdot \sin\gamma(\omega_3 + 2\pi n) \cdot \Phi(x, j),$$

wo

$$\Phi(x, j) = \sin\omega_1 j \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\xi(\alpha - j)}\, \mathrm{d}\xi}{[x^2 + \xi^2 + (\omega_2 + 2\pi m)^2 + (\omega_3 + 2\pi n)^2]^2}$$
$$+ \sin\omega_1(j+1) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\xi(j+1-\alpha)}\, \mathrm{d}\xi}{[x^2 + \xi^2 + (\omega_2 + 2\pi m)^2 + (\omega_3 + 2\pi n)^2]^2}.$$

Als einziger Pol (zweiter Ordnung) in den oben angeschriebenen Integralen, der in der oberen Halbebene liegt, figuriert:

$$\xi = i\sqrt{x^2 + (\omega_2 + 2\pi m)^2 + (\omega_3 + 2\pi n)^2}.$$

Indem wir die Integration längs des denselben begrenzenden Umfangs durchführen, erhalten wir:

$$\Phi(x, j) \simeq 2\pi \frac{\sin\omega_1 j\, e^{-(\alpha-j)\sqrt{x^2+(\omega_2+2\pi m)^2+(\omega_3+2\pi n)^2}} + \sin\omega_1(j+1)\, e^{-(j+1-\alpha)\sqrt{x^2+(\omega_2+2\pi m)+(\omega_3+2\pi n)^2}}}{[x^2 + (\omega_2 + 2\pi m)^2 + (\omega_3 + 2\pi n)^2]^{3/2}}.$$

Der Symmetrie halber werden wir setzen:

$$s = j + \tfrac{1}{2}, \quad |x'| = |x - (j + \tfrac{1}{2})\, d_0|.$$

Dann wird:

$$\Phi(x', s) \simeq \frac{\pi}{2} \cdot \frac{e^{-\frac{1}{2}\sqrt{x^2+(\ )^2+(\ )^2}}\, e^{-\frac{x'}{d_0}\cdot\sqrt{x^2+(\ )^2+(\ )^2}} \cdot \sin\omega_1(s - \tfrac{1}{2}) + e^{+\frac{x'}{d_0}\sqrt{x^2+(\ )^2+(\ )^2}} \cdot \sin\omega_1(s + \tfrac{1}{2})}{[x^2 + (\omega_2 + 2\pi m)^2 + \omega_3 + 2\pi n)^2]^{3/2}};$$

$$-\frac{d_0}{2} \leqq x' \leqq +\frac{d_0}{2}.$$

So erhalten wir endgültig nach dem Ersetzen von $\varkappa^2$ durch

$$-k^2 E \cdot d_0, \quad \tau_l = \frac{1}{k\sqrt{-E}}$$

$$\psi(x',s,y,z) \simeq -\frac{i}{\sqrt{V}} \sum_{m,n} \pi \sin(\omega_2 + 2\pi m) \frac{y}{d_0} \cdot \sin(\omega_3 + 2\pi n) \frac{z}{d_0} \sqrt{\frac{|E|}{|E - E_m - E_n|}}$$

$$\cdot e^{-k\sqrt{|E-E_n-E_m|}\cdot\frac{d_0}{2}} \cdot \frac{e^{-k\sqrt{|E-E_m-E_n|}\cdot x'} \cdot \sin\omega_1(s-\frac{1}{2}) + e^{k\sqrt{|E-E_m-E_n|}\cdot x'} \cdot \sin\omega_1(s+\frac{1}{2})}{k \cdot |E - E_m - E_n| \cdot d_0};$$

$$V = 2\pi r_0^3 \cdot N \cdot G_2 G_3; \quad E_m = \frac{(\omega_2 + 2\pi m)}{k^2 d_0}; \quad E_n = \frac{(\omega_3 + 2\pi n)}{k^2 d_0}; \quad k^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}.$$

Analog ergibt sich für $x > d$ (im Gebiete außerhalb der Schicht):

$$\psi(x,y,z) \simeq -\frac{i}{\sqrt{V}} \sum_{m,n} \pi \sin(\omega_2 + 2\pi m) \cdot \frac{y}{d_0} \sin(\omega_3 + 2\pi n) \frac{z}{d_0}$$

$$\cdot \sqrt{\frac{|E|}{|E - E_m - E_n|}} \cdot \frac{\sin\omega_1 N}{k|E - E_m - E_n| d_0} \cdot e^{-k\sqrt{|E-E_m-E_n|}\cdot(x-d)},$$

und für $x < -d$:

$$\psi(x,y,z) \simeq \frac{i}{\sqrt{V}} \sum \pi \sin(\omega_2 + 2\pi m) \frac{y}{d_0} \cdot \sin(\omega_3 + 2\pi n) \frac{z}{d_0}$$

$$\cdot \sqrt{\frac{|E|}{|E - E_m - E_n|}} \cdot \frac{\sin\omega_1 N}{k|E - E_m - E_n| d_0} \cdot e^{k\sqrt{|E-E_m-E_n|}\cdot(x-d)}.$$

Also wird die begrenzte Metallschicht durch die in bezug auf ein unbegrenztes zyklisches Gitter geänderten Energieniveaus:

$$\varepsilon = \alpha_0 - 2\beta_0 \cos\omega_s; \quad \omega_s = \frac{s\pi}{N} + \frac{\beta'}{\alpha_0 - \alpha'} \frac{\sin\frac{s\pi}{N}}{N}$$

charakterisiert. Das erste Glied dieses Ausdrucks stellt gerade den Wert ω_3 für das unendliche Gitter dar. Weiter wird die begrenzte Metallschicht durch Vorhandensein eines Oberflächenenergieniveaus charakterisiert, das aus in unendliche Metallgitter „verbotenen" besteht. Die Elektronendichte dieser Niveaus ist periodisch und verkleinert sich mit der Entfernung von der Metalloberfläche.

Leningrad, Physikalisches Technisches Institut, 6. Mai 1934.

Über die Bestimmung des Ganges des inneren Potentials in einem Kristallgitter aus den Abweichungen vom Braggschen Gesetz bei Elektronenbeugung. II. Teil.

Von **W. E. Laschkarew** in Leningrad.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Mai 1934.)

An dem Beispiel von MoS_2 wird die Möglichkeit einer angenäherten Bestimmung des periodischen Ganges des Potentials in einem Kristallgitter gezeigt. Die Bestimmung geschieht mit Hilfe einer Analyse der Abhängigkeit des inneren Potentials von der Reflexionsordnung bei der Elektronenbeugung.

In einer früheren Arbeit[1]) hat der Verfasser theoretisch die Frage über den Einfluß des periodischen Ganges des Potentials im Gitter auf die Werte des inneren Potentials Φ behandelt. Die Bestimmung des inneren Potentials Φ wird bekanntlich ausgeführt mittels der Abweichungen vom Braggschen Gesetz bei der Elektronenbeugung an den Netzebenen, welche der Oberfläche des Kristalls parallel sind. Wir zählen die erhaltenen Resultate auf. Wir nehmen an, daß das Potential im Kristall einen periodischen Gang hat, welcher nur von der Tiefe x abhängt, $U = U(x)$, dann wird das innere Potential, welches aus den Abweichungen von dem Braggschen Gesetz bestimmt wurde, mit $U(x)$ durch folgende Beziehung verbunden:

$$\frac{1}{a}\int_0^a \sqrt{U(x) + V\sin^2\Theta}\,\mathrm{d}x = \sqrt{\Phi + V\sin^2\Theta}, \tag{1}$$

wo V die Energie der auffallenden Elektronen, Θ den Braggschen Winkel, a die Gitterperiode bedeutet.

Das Glied $V \cdot \sin^2\Theta$ steht in folgender Abhängigkeit von der Reflexionsordnung:

$$V\sin^2\Theta = \frac{150}{(2a)^2}n^2 - \Phi, \tag{2}$$

woraus Φ experimentell bestimmt wird. Die Größe des mittleren Gitterpotentials bestimmt sich durch die Gleichung:

$$W_0 = \frac{1}{a}\int_0^a U(x)\,\mathrm{d}x. \tag{3}$$

---

[1]) W. E. Laschkarew, ZS. f. Phys. **86**, 797, 1933.

Aus der Zusammenstellung der Formeln (1) und (3) folgt:

1. Bei hohen Reflexionsordnungen, oder wenn $W_0 + V \sin^2 \Theta \geqslant |U(x) - W_0|$,

$$\Theta = W_0,$$

2. bei niedrigen Reflexionsordnungen

$$\Theta < W_0.$$

Es ist klar, daß das Gesetz, nach welchem Θ beim Wachsen der Reflexionsordnung zu dem Grenzwert W_0 strebt, uns Kenntnis geben kann über den Gang des Potentials im Gitter.

Sagen wir einige Worte über die physikalische Bedeutung von W_0. Die Größe W_0 ist prinzipiell verschieden von der Größe W_a, die eine wichtige Rolle in der Theorie der Metalle spielt[1]). Nur im Grenzfall der Sommerfeldschen Metalle (alle Elektronen frei, das Potential im Innern des Metalles konstant) fallen diese Größen zusammen. Deshalb kann die Größe W_0, die aus der Elektronenbeugung erhalten wird, prinzipiell nicht für die Berechnung der Konzentration der freien Elektronen verwendet werden. Zur Illustration des Gesagten bemerken wir, daß nach den Arbeiten von Yamaguti[2]), Thomson[3]) und Raether[4]) W_0 für Glimmer und Steinsalz gleich 10 bis 12 Volt ist. Gerade dieselbe Größe besitzt W_0 für Metalle, die angenähert zwei freie Elektronen pro Atom enthalten. Hingegen trifft es offensichtlich nicht zu, von einer solchen Konzentration freier Elektronen in Glimmer und Steinsalz zu sprechen.

Die oben erwähnten Resultate fanden ihre Bestätigung in der unlängst (März 1934) erschienenen Arbeit von T. Yamaguti[5]). Er bestimmte das innere Potential einer Reihe von Kristallen (Molybdänit, Zinkblende, Graphit und Talk) mit Hilfe der Reflexion von schnellen Elektronen an ihren Spaltflächen. Dabei fand er, daß mit Vergrößerung der Reflexionsordnung Φ sehr schnell wächst und sich asymptotisch einem konstanten Wert nähert. Für Molybdänit zum Beispiel hat man die Ordnungen von 4 bis einschließlich 24 beobachtet. Der asymptotische Wert (17 Volt) war schon für alle Ordnungen, größer als 8, erreicht.

Im folgenden versuchen wir auf Grund unserer Theorie aus den Ergebnissen von Yamaguti den Gang des inneren Potentials im Molybdänit zu bestimmen. Es ist selbstverständlich, daß unsere Möglichkeiten sehr beschränkt sind. Der Versuch gibt nur eine kleine Zahl von Punkten auf der

---

[1]) Siehe z. B. I. Tamm, Phys. Rev. (2) **39**, 170, 1932. — [2]) T. Yamaguti, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **12**, 203, 1930. — [3]) G. Thomson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 1, 1931. — [4]) N. Raether, ZS. f. Phys. **78**, 527, 1932. — [5]) T. Yamaguti, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **16**, 95, 1934.

Kurve, welche die Abhängigkeit des Potentials Φ von $V \cdot \sin^2 \Theta$ zeigt. Diese Zahl ist gleich der Zahl der Reflexionsordnungen, welche für die Beobachtung zugänglich sind. Darum sind wir gezwungen, uns auf die vereinfachte Form des Potentialganges zu beschränken. Diese vereinfachte Form schematisieren wir als rechteckige Zähne. Strenggenommen, müßten wir für MoS_2 aut der Ausdehnung einer Periode drei Zacken haben, entsprechend zwei Schwefelschichten und einer Molybdänschicht. In erster Näherung haben wir sie durch eine Schicht ersetzt. Die Größe und Form des Zahnes sind, wie man aus der Fig. 2 ersieht, durch vier Größen, zwei Potentialwerte U_1 und U_2 und zwei Längen α und β charakterisiert. Diese Größen sind nicht unabhängig voneinander, nämlich

$$\alpha + \beta = 1$$
$$\alpha U_1 + \beta U_2 = W_0$$

(die Gitterkonstante setzen wir gleich 1; $W_0 = 17$ Volt für MoS_2).

Damit haben wir zwei willkürliche Parameter (z. B. α und U_2). Unsere Aufgabe besteht deshalb darin, solche Werte für diese Größen zu finden, welche die experimentellen Resultate möglichst gut darstellen. Die Rechnung wurde durchgeführt nach der Formel (4), welche aus der Formel (2) erhalten wurde:

$$\frac{\Phi}{W_0} = \alpha^2 \frac{U_1}{W_0} + \beta^2 \frac{U_2}{W_0} + 2\alpha\beta\left[\sqrt{\left(x + \frac{U_1}{W_0}\right)\left(x + \frac{U_2}{W_0}\right)} - x\right], \quad (4)$$

wo

$$x = \frac{V \sin^2 \Theta}{W_0}.$$

Die experimentellen Werte nehmen wir aus der Fig. 6b der Arbeit von Yamaguti für $\lambda = 0{,}0549$ Å. Die Werte für andere geben eine kleine Streuung um die Punkte, welche der oben genannten Wellenlänge entsprechen. Die theoretischen Kurven wurden durch den Punkt $x = 0{,}24$, $\Phi/W_0 = 0{,}70$ gezogen. Dieser Punkt wurde bei der Reflexion in der niedrigsten (vierten) Ordnung erhalten.

Stellen wir die theoretischen und experimentellen Werte zusammen.

Tabelle 1.

n	$\frac{V \sin^2 \Theta}{W_0}$	Φ/W_0 exp.	Φ/W_0 calc.		
			$U_2 = +4$ Volt	$U_2 = 0$ Volt	$U_2 = -4$ Volt
4	0,24	0,70	0,70	0,70	0,70
5	0,57	0,87	0,75	0,78	0,87
6	1,16	0,93	0,80	0,85	0,92
7	1,90	0,95	0,85	0,89	0,95
8	2,78	0,97	0,88	0,92	0,96

Die Tabelle 1 wird durch Fig. 1. illustriert. Die kleinen Kreise bedeuten die experimentellen Werte. Die Kurven sind aus der Formel (4) berechnet mit entsprechenden Werten von U_2. Die Abszisse bedeutet die Reflexionsordnung n. Eine volle Übereinstimmung mit den experimentellen Werten gibt die obere Kurve, für welche

$$\alpha = 0{,}75, \quad U_1 = 24 \text{ Volt}, \quad W_0 = 17 \text{ Volt},$$
$$\beta = 0{,}25, \quad U_2 = -4 \text{ Volt}.$$

Fig. 2 zeigt den schematischen Gang des Potentials, welchen wir dem MoS_2 als Folge der oben ausgeführten Rechnung zugeschrieben haben. Wenn wir annehmen, daß der ganze von Yamaguti beobachtete Effekt mit Hilfe

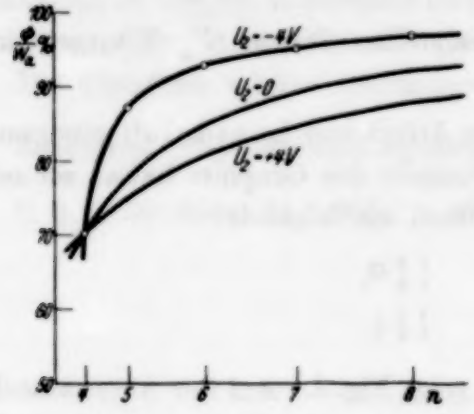


Fig. 1.

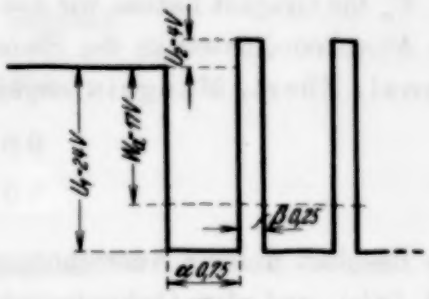


Fig. 2.

der Periodizität des Feldes erklärt werden kann, so kommen wir zu der Folgerung, daß die Amplitude der Potentialschwankungen bei Molybdänit einen ziemlich hohen Wert von der Größenordnung W_0 erreicht. Den Gang des inneren Potentials im Gitter kann man, bis auf ein konstantes Glied, unabhängig davon aus dem Atomfaktor für Röntgenstrahlen berechnen. Leider haben wir für MoS_2 solche Daten nicht. Es wäre sehr interessant, die Resultate, welche mit diesen zwei, voneinander völlig unabhängigen Methoden erhalten werden, zusammenstellen. Für Graphit ist es möglich, solche Ausrechnungen des Potentialganges auszuführen (für die 0001-Ebene). Es schien uns interessant, die auf solche Weise ausgerechneten Differenzen ($W_0 = \Phi$) den Ergebnissen gegenüberzustellen, die in unserem Laboratorium bei der Untersuchung von Graphit[1]) mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen erhalten wurden.

[1]) W. E. Laschkarew, E. W. Bärengarten u. G. A. Kuzmin, ZS. f. Phys. **85**, 631, 1933.

Zur Berechnung haben wir Gebrauch gemacht von der Entwicklung des Potentials in eine Fourier-Reihe und auch von der Bothe schen Beziehung zwischen Röntgen- und Elektronenatomfaktor. Wir errechneten folgenden Ausdruck:

$$U\left(\frac{x}{a}\right) = \frac{2e}{\pi} \cdot \frac{a^2}{v} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Z_n - F_n}{n^2} \cos 2\pi n \left(\frac{x}{a}\right), \tag{5}$$

wo e Elementarladung, a Abstand zwischen den Netzebenen, v Volumen der Elementarzelle, n Reflexionsordnung (ganze Zahl), Z_n Strukturfaktor für Kerne, ausgerechnet nach der Formel

$$Z_n = \sum_k Z_k e^{2\pi n i (\mathfrak{h}, W_k)},$$

wo $\mathfrak{h}$ entsprechender Vektor des reziproken Gitters, F_n Röntgenfaktor für die Elementarzelle ist.

F_n für Graphit hatten wir aus der Arbeit von Lonsdale[1]) genommen. Die Atomkoordinaten in der Elementarzelle des Graphits haben wir nach Bernal, Ebert, Maugoin angenommen als folgende:

$$0\,0\,0 \qquad \tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,0,$$
$$0\,0\,\tfrac{1}{2} \qquad \tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}.$$

Das Resultat unserer Ausrechnungen zeigt Fig. 3. Auf der Abszissenachse sind (x/a), auf der Ordinatenachse $U\,(x/a)$ aufgetragen. Das mittlere

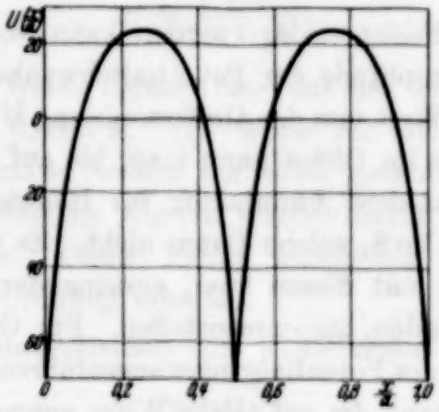


Fig. 3.

Gitterpotential (durch die horizontale Gerade $U\,(x/a) = 0$ bezeichnet) ist als Null angenommen. Wir sehen, daß das über die Kerne enthaltenden Ebenen gemittelte Potential einen Wert von + 70 Volt erreicht. Das Potential aber

[1]) K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 494, 1929.

der dazwischenliegenden Ebenen erreicht — 24 Volt. Bei solchem Potentialgang gibt die Berechnung von Φ [(nach Formel (1)] für das Maximum der niedrigsten Ordnung, dessen Raumcharakter mit Sicherheit von uns bewiesen wurde (nämlich für das verbotene Maximum 0007), eine Abweichung von W_0, die im ganzen gleich 15% beträgt und die in den Grenzen der Genauigkeit unserer Messungen liegt.

Dabei nahmen wir W_0 gleich dem von uns gefundenen Wert, nämlich 20 Volt. Es ist interessant, daß Yamaguti bei der Untersuchung von Graphit mit schnelleren Elektronen 11,7 Volt fand. Jenkins[1]) fand mit Hilfe schneller Elektronen einen letzterer Zahl näheren Wert, 10,7 Volt.

Unlängst haben wir den Temperatureffekt bei der Beugung langsamer Elektronen an Graphit untersucht und sind wieder zu dem Wert von 20 Volt gekommen. (Die Arbeit befindet sich im Druck.)

Die Ursachen solcher Abweichungen sind uns unklar.

Leningrad, Physikalisch-technisches Institut.

[1]) B. O. Jenkins, Phil. Mag. **7**, 461, 1931.

Schwingende Elektronenröhre mit stark positivem Gitter und deren Anwendung als Thyratronersatz.

Von **Hannes Alfvén** und **Per Ohlin** in Upsala.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1934.)

Eine neue Art von Schwingungen in einer Elektronenröhre mit positivem Gitter wird untersucht und zur Konstruktion eines Impulsenzählers benutzt, der gewisse Vorteile gegenüber den Thyratronzählern bietet.

1. Beim Zählen der Stromstöße einer Geiger-Müller-Zählröhre benutzt Wynn-Williams eine Thyratronschaltung, die zum mechanischen Relais nur alle 2, 4, 8, ... 2^n Impulse durchläßt. Dadurch erreicht er ein wesentlich größeres Auflösungsvermögen des Zählwerkes[1]). Hierbei wird die Eigenschaft des Thyratrons benutzt, daß beim Überschreiten einer kritischen Gitterspannung die Röhre plötzlich „zündet", d. h. es beginnt ein Anodenstrom zu fließen, der auch bei einer späteren Verminderung der Gitterspannung nicht unterbricht. Wenn deshalb das Gitter eine Ruhespannung hat, die niedriger als diese kritische Spannung ist, so zündet die Röhre, sobald das Gitter durch einen kurzzeitigen Impuls den Scheitelwert überschreitet.

Nun hat aber ein Röhrensender mit Selbsterregung eine ähnliche Eigenschaft. Beim „harten Einsetzen" der Schwingung ändern sich ja die Gitter- und Anodenströme diskontinuierlich, und da man durch Veränderung z. B. von der Gitterspannung die Schwingung zum Einsetzen bringen kann, hat eine Elektronenröhre in solcher Schaltung gewisse Eigenschaften eines Thyratrons. Es ist infolgedessen zu erwarten, daß man für diesen Zweck die Thyratronen durch kleine Schwingröhren ersetzen kann. Dabei würde man die Temperaturempfindlichkeit der Thyratronen umgehen, und die Versuche haben gezeigt, daß man auch mit einer etwas einfacheren Schaltung auskommen kann. Außerdem werden die kleinen Empfängerröhren, die man zweckmäßig benutzt, wesentlich billiger.

Selbstverständlich kann man Elektronenröhren gewöhnlicher Rückkopplungsschaltung benutzen, aber zweckmäßiger bedient man sich einer anderen Art der Selbsterregung. Wir wollen die Haupteigenschaften dieser Schaltung näher untersuchen.

2. Die Schwingschaltung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Das Gitter hat eine ziemlich hohe positive Spannung in bezug auf die Kathode, und die Spannung der Anode ist ungefähr dieselbe wie die der Kathode.

---

[1]) C. E. Wynn-Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 312, 1932.

In den Anoden- und Gitterkreisen liegen Selbstinduktionen, die miteinander gekoppelt sind. Bei den Versuchen wurde eine Marconi-R-Röhre benutzt. Die Gitterspannung betrug etwa 100 Volt, und die Anodenspannung war zwischen — 10 und + 25 Volt zu variieren. Die Selbstinduktion des Anodenkreises bestand aus einer Spule mit etwa 100 Windungen. Der

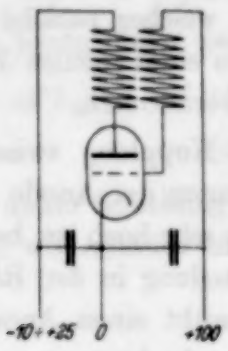


Fig. 1.
Die Schwingschaltung.

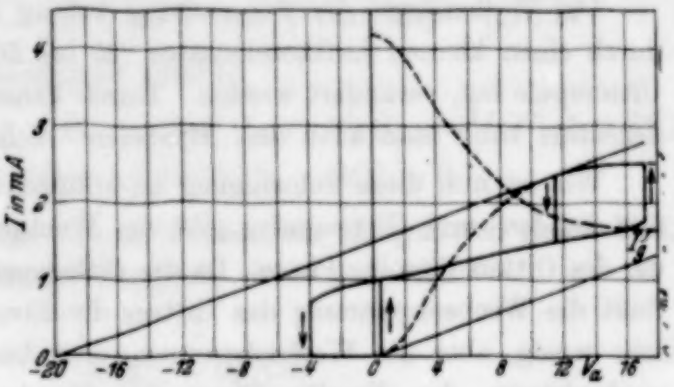


Fig. 2.
Gestrichelte Kurven: I_a-, V_a- und I_g-, V_a-Kennlinien unter normalen Verhältnissen. Ausgezogene Kurven: I_a-, V_a-Kennlinie in der Schwingschaltung.

Durchmesser dieser Spule war 3 cm. Die Anodenspule befand sich innerhalb eines Bakelitrohres mit einem Durchmesser von 4 cm, worauf die Gitterspule mit 150 Windungen gewickelt worden war. Die Kopplung war also ziemlich fest.

In einer Röhre mit hoher Gitterspannung ist die Emission von der Anodenspannung fast unabhängig. Ist die Anode negativ, geht die ganze Emission zum Gitter, aber wenn man die Anode positiv macht, empfängt sie einen Teil des Stromes. Die gestrichelte Kurve in Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit des Anodenstromes von der Anodenspannung unter normalen Verhältnissen. In der beschriebenen Schaltung aber erhält die Anodenstrom-Anodenspannung-Kennlinie ganz andere Eigenschaften, was durch das Ein- und Aussetzen einer hochfrequenten Schwingung erklärlich ist. Wenn man die Anodenspannung (V_a) von negativen Werten aus allmählich erhöht, folgt der Anodenstrom (I_a) anfangs der gewöhnlichen Kennlinie, d. h. I_a ist gleich Null, solange V_a kleiner als Null ist, und sobald V_a größer als Null wird, fängt ein Anodenstrom an zu fließen. Für $V_a = +\,{}^1/_2$ Volt setzt aber plötzlich eine Schwingung ein, und der Anodenstrom wächst bis ungefähr 1 mA (Emissionsstrom $I_e = 4{,}2$ mA). Wenn die Anodenspannung weiter gesteigert wird, nimmt der Anodenstrom beinahe linear zu, bis die Schwingung bei $V_a = +\,17$ Volt aussetzt und I_a noch einmal diskontinuierlich anwächst. Läßt man jetzt V_a abnehmen, finden die Ein- bzw. Ausschwingungen bei niedrigeren V_a-Werten als zuvor statt, und

die oben erwähnten Sprünge des Anodenstromes werden gegen negative V_a-Werte verschoben. Man erhält auf diese Weise die in Fig. 2 gezeichneten „Hystereseschleifen". Da ja die Gitterspannung stark positiv ist, bleibt I_e konstant, und die Diskontinuitäten des Anodenstromes kommen auch im Gitterstrom vor.

Die Wellenlänge der Schwingung betrug etwa 150 m, konnte aber durch einen kleinen Luftkondensator (25 bis 50 cm), welcher parallel der Gitterspule lag, verändert werden. Durch Einschalten eines solchen Kondensators kann man auch die „Hysterese" beliebig vermindern.

Wie ist nun diese Schwingung zu erklären? Die Kopplung zwischen den Anoden- und Gitterspulen gibt der Wechselspannung der Anode und der des Gitters dieselbe Phase. Da die Gitterspannung sehr hoch ist, beeinflußt die Wechselspannung des Gitters die Stromverteilung in der Röhre sehr wenig, aber die Wechselspannung der Anode ergibt einen Anodenwechselstrom, der dieselbe Phase wie die Anodenwechselspannung hat (siehe Fig. 2). Da aber die Emission konstant ist, erhalten wir einen Gitterwechselstrom mit einer Phase, die der Phase des Anodenstromes und also auch der Gitterspannung entgegengesetzt ist. Wenn nun die Amplitude der Gitterspannung größer ist als die der Anodenspannung, wird der Gesamtverlust in der Röhre negativ, und eine Selbsterregung findet statt. Um die Schwingung etwas näher zu begründen, betrachten wir die Ersatzschaltung in Fig. 3. Im Anodenkreis befindet sich die Selbstinduktion L_1, im Gitterkreis L_2. Die gegenseitige Induktion zwischen L_1 und L_2 ist M. Im Gitterkreis haben wir einen dämpfenden Widerstand R und parallel zu R und L_2 die Kapazität C. Wir machen folgende Annahmen:

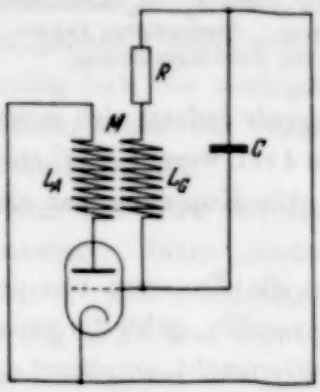


Fig. 3.
Die Ersatzschaltung.

Im Anodenkreis fließt der Wechselstrom i_1, in den beiden Zweigen des Gitterkreises fließen die Ströme i_2 und i_3. Die Wechselspannung an der Anode bzw. dem Gitter ist U und U_g.

Wir finden dann einfach:

$$\begin{aligned} j\omega L_1 \cdot i_1 + j\omega M \cdot i_2 &= -U_a, \\ (R + j\omega L_2) \cdot i_2 + j\omega M \cdot i_1 &= -U_g, \\ i_3 \cdot 1/j\omega C &= -U_g. \end{aligned}$$

Da aber I_e konstant ist, haben wir weiter

$$i_1 + i_2 + i_3 = 0.$$

Wenn die Amplitude der Schwingung unendlich klein angenommen wird, so ist ebenso $i_1 = S\ U_a$, wo S die Steilheit der $I_a - V_a$-Kennlinie im Ruhepunkt der Schwingung bedeutet.

Wenn wir diese Gleichungen nach U_a und U_g auflösen, finden wir:

$$\frac{U_a}{U_g} = \frac{\omega^2 MC}{1 + j\omega S \cdot L_1 - j\omega S \cdot M} = \frac{1 + j\omega RC - \omega^2 L_2 C}{RS + j\omega S \cdot L_2 - j\omega SM}.$$

Die letzte dieser zwei Gleichungen ergibt:

$$1 - \omega^2 L_2 C - \omega^2 RSC\,(L_1 - M) + j\,[\omega S\,(L_1 - M)\,(1 - \omega^2 L_2 C) + \omega RC] - [\omega^2 MCRS + j\omega^3 MCS\,(L_2 - M)] = 0.$$

In dieser Gleichung ist aber sowohl Realteil als Imaginärteil gleich Null, und wir erhalten unter Berücksichtigung dieser Tatsache:

$$\omega^2 = \frac{1}{C\,(L_2 + L_1 RS)}, \tag{1}$$

$$S = \frac{RC}{M - L_1 + \omega^2 C\,(L_1 L_2 - M^2)}. \tag{2}$$

Da aber L_1 und L_2 von derselben Größenordnung sind und $R < 1\,\Omega$, $S < 10^{-3}$ Amp./Volt ist, können wir in der Gleichung (1) $L_1 RS$ gegen L_2 vernachlässigen und erhalten annähernd

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{L_2 C}}. \tag{3}$$

Wenn wir in die Gleichung (2) den Kopplungsgrad $\varkappa = \frac{M}{\sqrt{L_1 L_2}}$ einführen, finden wir:

$$S = \frac{RC}{\varkappa \cdot \sqrt{L_1 L_2} - L_1 + \omega^2 C L_1 L_2 (1 - \varkappa^2)}. \tag{4}$$

Wenn die Steilheit der $I_a - V_a$-Kennlinie den durch (4) gegebenen Wert S hat, schwingt also die Röhre mit konstanter Amplitude. Nun kann man aber annähernd die Steilheit einer Kennlinie von komplizierter Form durch die „mittlere Steilheit" ersetzen. Wir ziehen deshalb im $I_a - V_a$-Diagramm einige Gerade mit einer S entsprechenden Neigung (Fig. 4). Wenn eine solche Gerade die Kennlinie in den Punkten P und P_1 schneidet, so schwingt die Anodenspannung zwischen P und P_1', weil die mittlere Steilheit dieses Teiles der Kennlinie gleich S ist. Der Ruhepunkt (P_0) befindet sich in der Mitte zwischen P und P_1'. Die Tangente AA_1 der Kennlinie bestimmt den niedrigsten Anodenspannungswert A_0 des Ruhepunktes, so daß die Schwingung aussetzt, wenn diese Spannung unterschritten wird. In ähnlicher Weise kann der obere Ausschwingungs-

punkt B_0 ermittelt werden. Ferner ist zu bemerken, daß die Tangierungspunkte B' und A_1 die Einschwingungspunkte sind, was nach einfacher Überlegung unmittelbar zu ersehen ist.

Die oben erwähnten Tangenten sind in Fig. 2 eingezeichnet und zeigen mit den experimentell bestimmten Ein- und Ausschwingungspunkten eine befriedigende Übereinstimmung.

Ist die $I_a - V_a$-Kennlinie gegeben, erhalten wir größere Amplitude und somit größere „Hysterese", je kleiner S ist. Wir wollen also S durch

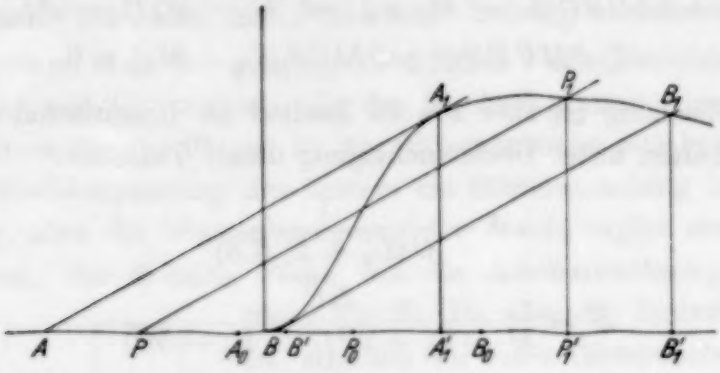


Fig. 4.
Zur Konstruktion der Ein- und Ausschwingungspunkte.

geeignete Wahl von den Selbstinduktionen und den Kapazitäten des Schwingungskreises möglichst klein machen. Wenn der dämpfende Widerstand R gegeben ist, finden wir durch einfache Rechnungen, daß C so klein und L_2 so groß wie möglich sein sollen. Ferner muß die Relation

$$L_1 = \frac{L_2}{4\,\varkappa^2} \tag{5}$$

erfüllt sein. Aus (5) geht hervor, daß, wenn die Kopplung sehr fest ist, ($\varkappa \approx 1$), $L_1 = \frac{L_2}{4}$ sein soll. Gewöhnlich ist aber $\varkappa$ wesentlich kleiner, etwa $^1/_2$, und darum soll $L_1 \approx L_2$ sein. Ist Gleichung (5) befriedigt, so wird

$$S_{\min} = \frac{4\,RC}{L_2}.$$

3. Die oben erwähnten Eigenschaften der Schwingschaltung wollen wir jetzt zum in der Einleitung angegebenen Zweck benutzen. Dabei verwenden wir nur die untere „Hysteresisschleife" der Kennlinie und schalten die Schwingröhre, wie aus Fig. 5 zu sehen ist. Wenn die Röhre nicht schwingt, wird die Anodenspannung ein wenig unter die Einsatzspannung eingestellt (Punkt G in Fig. 6). Der Anodenstrom ist dann sehr winzig. Kommt aber zur Anode ein kurzzeitiger Spannungsimpuls von

der Form, die im Bilde angedeutet ist, so wird die Einsatzspannung momentan überschritten. Die Schwingung setzt ein, und es beginnt ein Anodenstrom zu fließen. Dieser Strom gibt einen Spannungsabfall im Widerstand r (Fig. 5), und durch passende Wahl von dessen Größe vermindert sich die Anodenspannung und erhält einen Wert, der die Aussatzspannung nur wenig übertrifft. Der neue Arbeitspunkt ist also H in Fig. 6.

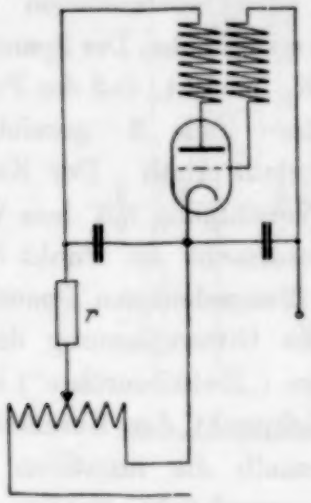


Fig. 5.
Schaltung der Schwingröhre als Thyratronersatz.

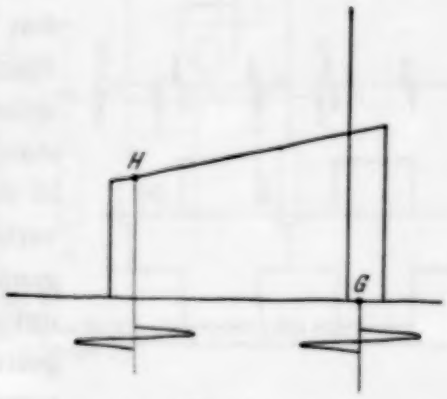


Fig. 6.
Arbeitsweise einer Röhre in der Schwingschaltung.

Kommt jetzt noch ein Impuls derselben Gestalt, wird die Aussatzspannung einen Augenblick unterschritten, und die Schwingung setzt aus. Der Anodenstrom hört dann unmittelbar auf, der Spannungsabfall in r verschwindet, und der Arbeitspunkt wird wieder G.

Wir sehen also, daß, wenn die Anode einer Röhre in dieser Schaltung Impulse von der oben angegebenen Form empfängt, nur alle zwei Impulse die Röhre „zünden" (die Röhre zum Schwingen bringen), während die anderen die Schwingung erlöschen. Eine solche Schwingröhre kann also die *zwei* Thyratronen in der Wynn-Williamsschen „scale of twon ersetzen. Wollen wir nun z. B. die Impulse eines Geiger-Müller-Rohres zählen, müssen wir sie jedenfalls verstärken, und es ist leicht, den Verstärker so zu konstruieren, daß er Impulse der gewünschten Form liefert.

Wünschen wir aber nur alle 4, 8, 16, ... Impulse zu einem mechanischen Relais durchzulassen, müssen wir mehrere nacheinandergeschaltete Schwingröhren benutzen. Da bei Ein- und Ausschwingung der Röhre der Gitterstrom sich ändert, erhalten wir über einen im Gitterkreis eingeschalteten Widerstand Spannungsänderungen (vgl. Fig. 7). Diese können wir aber nicht unmittelbar zu der Anode einer folgenden Schwingröhre

übertragen, sondern müssen sie erst in Impulse gewünschter Form umwandeln. Dazu benutzen wir eine Zwischenröhre mit der aus Fig. 8 ersichtlichen Schaltung.

In schematischer Vereinfachung können wir die Wirkungsweise der Schaltung folgendermaßen beschreiben. Wenn Impulse von der in erster Zeile der Fig. 7 gezeichneten Form im Punkte 1 der Fig. 8 anlangen, so funktioniert die erste Schwingröhre in der oben beschriebenen Weise. Dann ist der Gitterstromverlauf der aus Zeile 1 a ersichtliche. Der Spannungsabfall über R_2 bewirkt, daß der Punkt 2 den in der Zeile 2 gezeichneten Spannungsverlauf erhält. Der Kondensator C, in Vereinigung mit dem Widerstand R_3 verursacht im Punkt 3 den in der Zeile 3 angedeuteten Spannungsverlauf. Die Gitterspannung der folgenden Röhre („Zwischenröhre") ist am unteren Knickpunkt der Kennlinie eingestellt, weshalb die negativen Spannungsstöße unterdrückt werden. Die positiven verursachen aber in der Zwischenröhre Anodenstromstöße, die durch den Widerstand R_4 im Punkt 4 den in Zeile 4 gezeichneten Spannungs verlauf erzeugen. Durch eine nochmalige Kondensator-Widerstandsanordnung ($C_2 - R_5$) erhalten die Impulse im Punkte 5 die Form der Zeile 5. Wir erhalten also an der Anode der zweiten Schwingröhre Impulse von derselben Form wie die der Anode der ersten Schwingröhre, aber nur alle zwei werden zur zweiten Schwingröhre durchgelassen. Die zweite Schwingröhre funktioniert deshalb in genau derselben Weise wie die erste, aber empfängt nur halb so viele Impulse wie diese und läßt also nur jeden vierten durch.

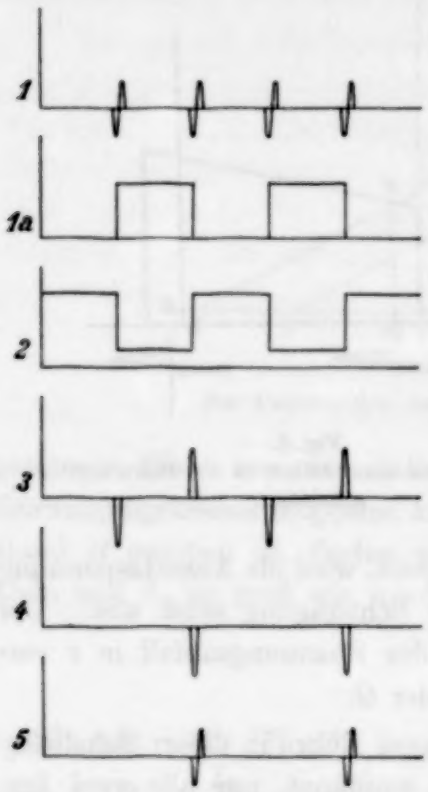


Fig. 7.
Spannungsverlauf in den Punkten 1 bis 5 der Fig. 8.

Wir haben nach den oben entwickelten Prinzipien einen Zählapparat mit drei Schwingröhren und zwei Zwischenröhren gebaut. Im Gitterkreis der letzten Schwingröhre verursachen folglich alle acht Impulse einen Stromanstieg, und ein in diesen Kreis eingeschaltetes mechanisches Relais zählt also nur alle acht Impulse. Wenn das Relais größere Stromstärken er-

fordert, kann man die zum Speisen des Relais nötigen Stromstärken leicht durch eine zusätzliche Kraftverstärkerröhre erzeugen.

Da die Ein- und Ausschwingung einer Schwingröhre sehr schnell ist, hängt das Auflösungsvermögen hauptsächlich von der Zeitkonstante der Widerstand-Kapazitäts-Systeme ab. Wir haben bei den Versuchen

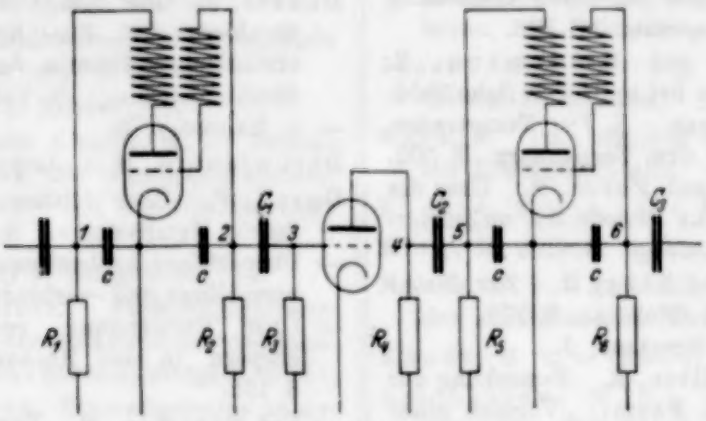


Fig. 8.
Die Gesamtschaltung C_1, C_2, $C_3 = 50000$ cm. $c = 2000$ cm.
$R_1 - R_6 \approx 10000\ \Omega$.

den Apparat durch einen mechanischen Impulsgeber geprüft, der imstande war, Impulse mit einer Zwischenzeit von 0,001 Sekunden zu geben. Es zeigte sich dann, daß der Apparat imstande war, diese einwandfrei aufzulösen. Da aber z. B. C_1 und C_2 ohne Nachteil wesentlich vermindert werden können, kann der Apparat, wenn nötig, für noch höhere Auflösungsvermögen konstruiert werden.

Die Untersuchung ist am hiesigen Physikalischen Institut ausgeführt. Dem Direktor, unserem hochverehrten Lehrer Prof. Dr. M. Siegbahn, danken wir herzlich für sein freundliches Entgegenkommen.

Upsala, Mai 1934.

Autorenregister.

Ader, Heinrich s. Trautz, Max.

Alfvén, Hannes und Ohlin, Per. Schwingende Elektronenröhre mit stark positivem Gitter und deren Anwendung als Thyratronersatz. S. 826.

Bachem, Ch. und Hiedemann, E. Fehlerquellen bei optischen Schallfelduntersuchungen. I. Der Temperaturgradient vor dem Sendequarz. S. 502.

Barnóthy, J. und Forró, M. Über die sonnenzeitliche Periode der ungefilterten Ultrastrahlung. S. 437.

Bartelt, O. und Klug, H. Zur Natur des Herschel-Effektes. S. 779.

Baxter, A. s. Brentano, J.

Beck, G. und Sitte, K. Bemerkung zur Arbeit von E. Fermi: „Versuch einer Theorie der β-Strahlen". S. 259.

Bhatnagar, S. S., Nevgi, M. B. und Khanna, Mohan Lal. Temperatur und Diamagnetismus. I. Teil. Die Suszeptibilitäten einiger aromatischer Flüssigkeiten. S. 506.

Bjerge, T. Über die Gewinnung von Radium D und Polonium. S. 277.

Blaton, J. Über die Intensitäten magnetischer Dipollinien. S. 155.

Bötzkes, Max. Intensitätsmessungen an Röntgenspektrallinien. S. 667.

Bolla, G. Über das Raman-Spektrum des Äthylalkohols. S. 513.

Brentano, J. und Baxter, A. Bestimmung von atomaren Streuwerten für Röntgenstrahlen im Gebiet der L-Absorptionskanten. S. 720.

Cabrera, B. und Fahlenbrach, H. Magnetische Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung von Kaliumjodid und Wasser in der Lösung. S. 166.

— — Über den Diamagnetismus organischer Verbindungen im Hinblick auf den Einfluß von Temperatur und Konstitution. (2. Mitteilung). S. 682.

Cario, G. Das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs. S. 523.

Chatterjee, L. M. Über eine Brückenmethode zur Bestimmung des Koppelungskoeffizienten eines Transformators mit Luftkern. S. 601.

Chramov, P. und Lwowa, L. Zur Theorie der thermomagnetischen und thermoelastischen Erscheinungen. S. 443.

Dänzer, H. Über einige Wirkungen von Strahlen. VII. Eine Erweiterung der statistischen Theorie der biologischen Strahlenwirkung. 2. Teil. S. 421.

— s. Rajewsky, B.

Derewjankin, S. s. Jacyna, W.

Durau, F. Über fettlose hochvakuumdichte Metallventile. S. 143.

— Über fettlose hochvakuumdichte Metallverschlüsse und -verbindungen. S. 148.

— Über Verwendung von Federungskörpern in der Hochvakuumtechnik. S. 152.

— und Franßen, H. Über Herstellung von Kupferpulvern mit einer Hochvakuum-Fräsapparatur und über Adsorption von Gasen an diesen Pulvern. S. 757.

Eckardt, A., Gebauer, R. und Rausch von Traubenberg, H. Über die bei der künstlichen Lithiumzertrümmerung auftretende durchdringende Strahlung. S. 582.

Edlén, B. Wellenlängen und Termsysteme zu den Fluorspektren F VII und F VI. S. 179.

— Wellenlängen und Terme des Fluorspektrums F V. S. 597.

Fahlenbrach, H. s. Cabrera, B.

Farkas, L. und Levy, S. Nachtrag zu unserer Arbeit: „Messungen der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des Al H-Moleküls". Zugleich Antwort auf die Bemerkung zu dieser Arbeit von den Herren Burger und van Cittert. S. 256.

Fermi, E. Zur Bemerkung von G. Beck und K. Sitte. S. 522.

Ferrant, W. Über den Flüssigkeitsdurchschlag von negativen bis zu hohen positiven Drucken. S. 317.

Fischer, H. s. Weizel, W.

Fock, V. Über die Anwendbarkeit des quantenmechanischen Summensatzes. S. 744.

Forch, Carl. Ein Autokollimations-Spiegel-Monochromator bzw. Spektral-Apparat mit dem Öffnungsverhältnis 1:4. S. 87.

Forró, M. s. Barnóthy, J.

Franßen, H. s. Durau, F.

Fuchs, N. Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole. S. 736.

Gamow, G. Empirische Stabilitätsgrenzen von Atomkernen. S. 592.

Gebauer, R. s. Eckardt, A.

Gössler, F. und Kundt, H. E. Druckverbreiterung und Druckverschiebung beim vierten Glied der Cäsiumhauptserie. S. 63.

Gombás, Paul s. Neugebauer, Th.

Grasse, Walter. Stoßdämpfungsverbreiterung der Rotations-Schwingungslinien des HCl durch Zusatzgase. S. 261.

Grobe, Gustav. Eine allgemeine analytische Darstellung einer Klasse geschlossener Linienzüge in der Ebene. S. 388.

Haantjes, J. s. Schouten, J. A.

Herzberg, G. und Spinks, J. W. T. Photographie der zweiten Oberschwingung des HCl bei 1,19μ mit großer Dispersion. S. 474.

Herzog, Richard. Ionen- und elektronenoptische Zylinderlinsen und Prismen. I. S. 447.

— s. Mattauch, J.

Hettner, G. Die Kernschwingungsbande des festen und flüssigen Chlorwasserstoffs zwischen 20° abs. und 160° abs. S. 234.

Hiedemann, E. s. Bachem, Ch.

Hlučka, Franz. Über die Gesetzmäßigkeiten lichtelektrischer Absorption. S. 497.

Hönl, H. Über ein Additionstheorem der Kugelfunktionen und seine Anwendung auf die Richtungsquantisierung der Atome. S. 244.

Holst, W. Über das Bandenspektrum des ionisierten Aluminiumhydrides. S. 40.

Jacyna, W., Derewjankin, S., Obnorsky, A. und Parfentjew, T. Bemerkung über die Beattie-Bridgemansche und die Tzu Chang Huangsche Form der Zustandsgleichung. S. 370.

Jagersberger, A. Die spontane Lichtdurchlässigkeitsänderung von dünnen Metallfolien. Zusammenhang mit der spontanen Widerstandsänderung und der Struktur der dünnen Metallschichten. (III. Mitteilung.) S. 564.

— Schmid, F. Die spontane Lichtdurchlässigkeitsänderung von dünnen Silberfolien. (II. Mitteilung.) S. 557.

Jensen, H. Über den Austausch im Thomas-Fermi-Atom. S. 713.

Kaya, S. Pulverfiguren des magnetisierten Eiseneinkristalls. S. 796.

Khanna, Mohan Lal s. Bhatnagar, S. S.

Klug, H. s. Bartelt, O.

Krbek, F. v. Einheitliche Behandlung der verschiedenen Statistiken. S. 83.

Kundt, H. E. s. Gössler, F.

Laschkarew, W. E. Über die Bestimmung des Ganges des inneren Potentials in einem Kristallgitter aus den Abweichungen vom Braggschen Gesetz bei Elektronenbeugung. II. Teil. S. 820.

Levy, S. s. Farkas, L.

Lihl, F. Röntgenographische Feinstruktur-Untersuchungen an Kupfer. S. 537.

Lundquist, Osvald. Röntgenemissionsspektrum und chemische Bindung. III. Über das $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett des Schwefels in verschiedenen Sulfiden. S. 273.

Lwowa, L. s. Chramov, P.

Maier-Leibnitz, H. und Sponer, H. Über die kleinsten Anregungsspannungen des Stickstoffmoleküls. S. 431.

Matossi, F. s. Schaefer, Cl.

Mattauch, J. und Herzog, R. Über einen neuen Massenspektrographen. S. 786.

Moraczewska, M. Über die Abhängigkeit der Linienform der Hg-Linie 2537 Å von der Beobachtungsrichtung der Resonanzstrahlung. S. 546.

Murmann, H. Zur Frage der anomalen elektrischen Leitfähigkeit dünner Metalle. S. 426.

Neugebauer, Th. und Gombás, Paul. Berechnung der Gitterkonstante des Kaliumchlorids. S. 480.

Neumann, Edel-Agathe. Zur Frage der reversiblen magnetischen Zustandsänderungen und der magnetischen Nachwirkung. S. 308.

Nevgi, M. B. s. Bhatnagar, S. S.

Novobatzky, Karl. Universelle Feldtheorie. S. 373.

— Universelle Feldtheorie. S. 750.

Obnorsky, A. s. Jacyna, W.

Ohlin, Per s. Alfvén, Hannes.

Orowan, E. Zur Kristallplastizität. I. Tieftemperaturplastizität u. Beckersche Formel. S. 605.

— Zur Kristallplastizität. II. Die dynamische Auffassung der Kristallplastizität. S. 614.

— Zur Kristallplastizität. III. Über den Mechanismus des Gleitvorganges. S. 634.

— Bemerkungen zu einer polemischen Arbeit von F. Zwicky. S. 774.

Ortner, Gustav und Stetter, Georg. H-Strahlen aus Aluminium mit RaB + C als Strahlungsquelle. S. 708.

Ostermann, Hans. Über den Paramagnetismus des Elektronengases. S. 68.

Parfentjew, T. s. Jacyna, W.

Polanyi, M. Über eine Art Gitterstörung, die einen Kristall plastisch machen könnte. S. 660.

Prileshajewa, N. Die anomale Verstärkung der Quecksilberlinie 5461 Å in der $N_2 + O_2$-Entladung. S. 24.

Rajewsky, B. und Dänzer, H. Über einige Wirkungen von Strahlen. VI. Eine Erweiterung der statistischen Theorie der biologischen Strahlenwirkung. 1. Teil. S. 412.

Rausch von Traubenberg, H. s. Eckardt, A.

Rijanow, S. Zur Frage nach der „Elektronenbewegung" im beschränkten Kristallgitter. S. 806.

Rollwagen, Walter. Potentialmessungen an Fadenstrahlen. S. 395.

Ruska, E. Über ein magnetisches Objektiv für das Elektronenmikroskop. S. 90.

Schachenmeier, R. Zur Theorie der Supraleitung. S. 183.

Schaefer, Cl., Matossi, F. und Wirtz, K. Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silikaten. S. 210.

Schmid, F. s. Jagersberger, A.

—, R. Zeeman-Effekt an Triplettbanden. Einfluß des Magnetfeldes auf die Linien der dritten positiven Kohlenoxydbanden. S. 701.

Schouten, J. A. und Haantjes, J. Generelle Feldtheorie. VIII. Autogeodätische Linien und Weltlinien. S. 357.

Schüler, H. Zur vorstehenden Bemerkung von Herrn Stern. S. 666.

Sirk, H. Der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten. S. 129.

Sitte, K. s. Beck, G.

Spinks, J. W. T. s. Herzberg, G.

Sponer, H. s. Maier-Leibnitz, H.

Stade, Gerhard. Über die Gültigkeit der Berekschen Theorie bei der Abbildung im Mikroskop. S. 286.

Steinheil, A. Elektronenbeugungsversuche am „Kreuzgitterpulver". S. 50.

Stern, O. Bemerkung zur Arbeit von Schüler: Über die Darstellung der Kernmomente der Atome durch Vektoren. S. 665.

Stetter, Georg s. Ortner, Gustav.

Strehl, K. Gitterbilder. S. 254.

Trautz, Max und Ader, Heinrich. Spektroskopische Berechnung der Molwärmen von Luft, O_2, N_2. S. 1.

— — Die Rotationswärme des Wasserdampfes. S. 12.

— — Die Berechnung der Molwärmen von Cl_2 und von Cl. S. 15.

Weiler, J. Raman-Effekt und Benzolproblem. S. 58.

Weisskopf, V. Über die Selbsten gie des Elektrons. S. 27.

Weizel, W. und Fischer, H. Die Anregungsenergie des metastabilen Stickstoffs. S. 283.

Wirtz, K. s. Schaefer, Cl.

Zirkler, Johannes. Über die Verteilung des Th C'' in Thallosalzlösungen. I. S. 439.